

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 8

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES HUILES MINÉRALES OFFICINALES

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN

présentée et soutenue le Janvier 1934

PAR

Félix GRÉGOIRE

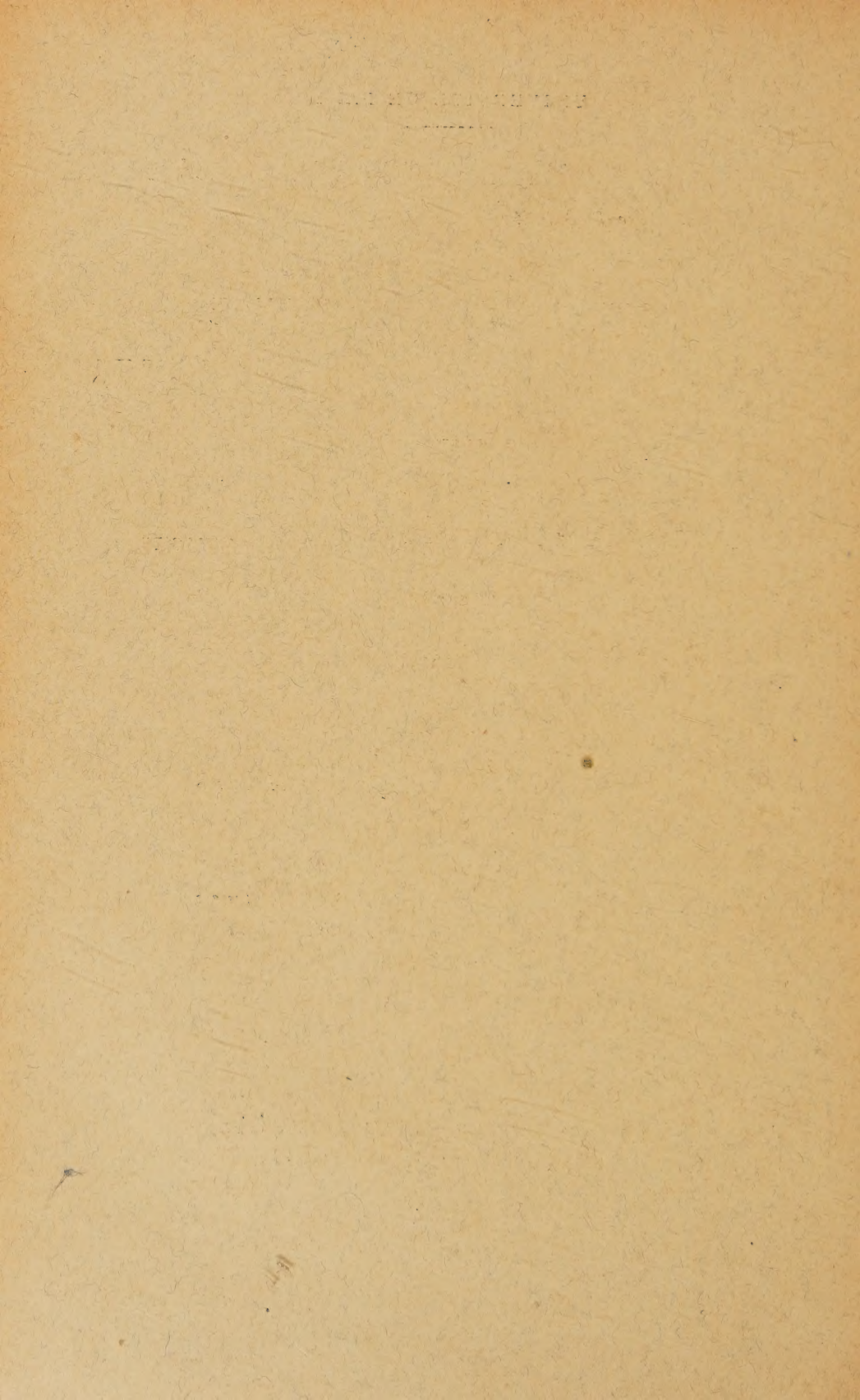
Docteur en Pharmacie
Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-sciences physiques
Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Rennes

JURY.....

} MM. TASSILLY, *Président*
GORIS, *Professeur*
DELABY, *Agrégé*

PARIS
LIBRAIRIE E. LE FRANÇOIS
91, BOULEVARD ST GERMAIN, 91

1934





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550409_0011

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 8

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES HUILES MINÉRALES OFFICINALES

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN

présentée et soutenue le Janvier 1934

PAR

Félix GRÉGOIRE

Docteur en Pharmacie
Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-sciences physiques
Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Rennes

JURY.....	{	MM. TASSILLY, <i>Président</i>
		GORIS, <i>Professeur</i>
		DELABY, <i>Agrégé</i>

PARIS
LIBRAIRIE E. LE FRANÇOIS
91, BOULEVARD ST-GERMAIN, 91

1934

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, Q I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, Q I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, Q I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, ✱, Q I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, Q I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, Q I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, Q I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, Q I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, Q I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, Q I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, Q I.	Physique.
DAMIENS, ✱, Q I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, Q I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, Q I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ✱, Q I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, Q I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, Q I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, Q I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. ✱, Q I. et GUERBET, ✱, Q I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, Q I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, Q I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, Q I.	Minéralogie.
PICON, Q I.	Chimie minérale.
BACH, Q I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, Q A.	MM. BACH, Q I.
PICON, Q I.	BEDEL, Q I.
MASCRÉ, Q I.	RÉGNIER, Q I.
FLEURY, Q I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, Q I., *agrégé*, chargé des T. P. de 1^{re} année. Chimie générale.
FLEURY, Q I. et REGNIER, Q I. : *agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, Q I. Micrographie.
LEROUX, Q I. Physique.
DEVAL, ✱, Q I. Microbiologie.
DELABY, ✱, Q I., PICON, Q I. et MASCRÉ, Q I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, Q I.



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HUILES MINERALES OFFICINALES

En 1908 l'usage interne de l'huile de paraffine était si peu répandu en France que la Commission du Codex n'a pas cru devoir mentionner les trois qualités essentielles pour cet emploi : « incolore, inodore, sans saveur ». Cet usage est devenu le principal en pharmacie. Les statistiques montrent que, depuis dix ans, le coefficient de tonnage de consommation totale pour ce produit est de 5 environ.

Il nous a semblé opportun, au moment où on élabore une nouvelle édition du Codex, de faire le point et d'essayer d'apporter une contribution à la fixation des caractères de l'huile minérale officinale.

Le plan de notre travail a été le suivant :

Etude des matières premières ;

Etude des appellations des produits officinaux ;

Quelques considérations sur le raffinage ;

Le contrôle physico-chimique ;

Comparaison des Pharmacopées ;

Etude des huiles fournies à la Pharmacie ;

Discussion des caractéristiques ;

Quelques suggestions pour la fixation des caractéristiques ;

Conclusion : une nouvelle rédaction possible du Codex.

Nous assurons M. le Professeur TASSILLY de toute notre gratitude pour avoir bien voulu présider la soutenance de notre thèse. Sa grande compétence sur les questions pétrolifères était déjà reconnue en 1907, puisqu'il était chargé, à cette date, du « Rapport sur les méthodes d'essai des pétroles bruts et raffinés » au Congrès international de Bucarest. Nous apprécions d'autant mieux l'honneur qu'il a bien voulu nous faire.

M. le Professeur GORIS présidait, il y a trois ans, le jury de notre Thèse de Doctorat en Pharmacie. Il a toujours témoigné un très grand intérêt pour nos modestes travaux ; qu'il veuille bien trouver ici l'assurance de toute notre reconnaissance.

Nous remercions M. le Professeur agrégé DELABY, Secrétaire général de la Société chimique de France, de son bienveillant accueil et de l'amabilité avec laquelle il a accepté d'argumenter cette étude.

Grâce à la courtoise autorisation de la Société de la Mailleraye, nous avons pu visiter attentivement son importante usine de raffinage. Dans ses laboratoires, elle a bien voulu mettre à notre disposition les appareils spéciaux de contrôle dont l'usage nous a été rapidement familier grâce aux conseils de ses ingénieurs-chimistes. Elle nous a aussi fourni de nom-

breux échantillons de ses fabrications. Nous nous
plaisons à la remercier de nous avoir ainsi apporté de
grandes facilités pour atteindre le but que nous nous
étions proposé.

MATIÈRES PREMIÈRES

Pétroles bruts. — Les gîtes pétrolifères sont excessivement nombreux et répandus sur tout le globe. Il suffit de jeter un coup d'œil sur les statistiques pour constater :

1^o Leur nombre très rapidement croissant en ces dernières années ;

2^o L'augmentation du tonnage extrait qui, pour éviter l'avilissement des prix, a dû amener une difficile entente de restriction entre les puissants groupements financiers exploitants ;

3^o La diminution de débit et même l'abandon des vieux puits sur poches peu volumineuses (Pologne, Russie), la formidable extension des exploitations de nappes nouvelles (Venezuela, Colombie, Perse) et l'aménagement en cours de certaines d'entr'elles (Mésopotamie : Mossoul).

A titre documentaire, voici l'évolution de l'extraction de pétrole brut aux Etats-Unis :

1913	33.748.000 tonnes
1916	38.500.000 »
1920	58.000.000 »
1931	121.467.850 »
1932	106.653.330 »

Félix Grégoire.

La production mondiale a été, en 1931, d'après les Annales de l'Office National des Combustibles liquides :

États-Unis.....	121.467.850	62,1 %
Russie	23.128.570	11,6 %
Venezuela	16.967.140	8,7 %
Roumanie	6.800.000	3,5 %
Perse	6.328.571	3,2 %
Indes néerlandaises.....	5.071.428	2,6 %
Mexique.....	4.719.857	2,4 %
Colombie	2.605.285	1,3 %
Argentine.....	1.658.285	0,8 %
Pérou	1.443.714	0,7 %
Trinité	1.395.571	0,7 %
Indes Britanniques.....	1.170.000	0,6 %
Pologne	620.000	0,3 %
Bornéo	527.000	0,3 %
Sakhaline.....	320.000	0,2 %
Japon	284.285	0,2 %
Égypte	278.000	0,2 %
Équateur	250.142	0,2 %
Allemagne	234.714	} 0,4 %
Canada.....	226.285	
Irak	128.571	
France	73.857	
Tchécoslovaquie	26.428	
Italie	20.714	
Bolivie	3.571	
Autres pays	7.143	
Total	195.756.981	

Nous extrayons par ailleurs de ces mêmes Annales ce qui suit :

Evolution de la production mondiale de pétrole. —
On a reporté sur un graphique logarithmique la

production mondiale de pétrole brut et celle des principaux pays producteurs de 1890 à 1931. Ce graphique donne lieu aux remarques suivantes :

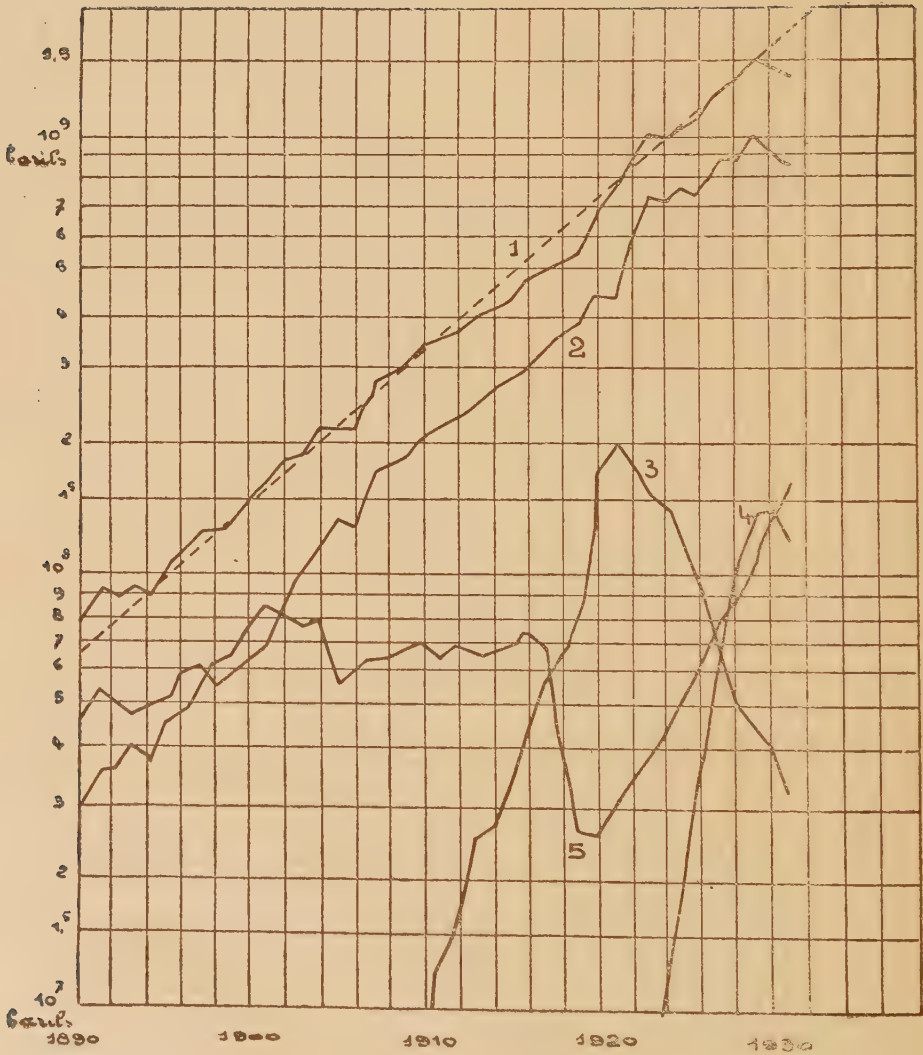
1^o La courbe de production mondiale serpente très étroitement autour d'une droite, ce qui met en lumière le rythme exponentiel régulier de la croissance de la production.

On voit toutefois que cette ascension imperturbable trouve son maximum en 1929. A partir de ce moment s'amorce une décroissance qui se poursuit encore en 1932, année pour laquelle les estimations sont de l'ordre de 1,3 milliards de barils, soit un peu moins que la production de 1928.

2^o Tandis que la courbe de production mondiale manifeste une forme assez régulière, nous voyons sur le graphique des formes plus capricieuses.

La Russie dont la production surpassait celle des Etats-Unis en 1890, a vu cette production à peu près stabilisée après 1904. Après la chute due à la période de guerre, la courbe s'est rapidement relevée et, sous l'influence de l'effet du plan quinquennal, la production russe a, en 1930, rejoint et, en 1931, dépassé celle du Vénézuéla. Il est vrai que le chiffre de 1932 sera probablement, pour la première fois, en décroissance.

Pour le Vénézuéla, on constate qu'il ne prend place que depuis 1922 dans la classe des producteurs notables et qu'en l'espace de six ans il se hausse au deuxième rang, immédiatement après les Etats-Unis.



Variations de la production du pétrole brut

1. - Production mondiale
2. - Etats Unis
3. - Mexique
4. - Venezuela
5. - Russie

La courbe du Mexique donne l'image d'une brillante ascension suivie d'une chute non moins rapide.

On voit par conséquent que si la courbe d'ensemble s'est maintenue relativement régulière c'est par sommation de production très irrégulières, à l'exception de la production américaine. Encore allons-nous voir que celle-ci n'est elle-même que la résultante de productions partielles qui tantôt croissent, tantôt déclinent, assurant dans leur ensemble une courbe à peu près régulièrement ascendante au moins jusqu'en 1929.

Composition. — La composition du pétrole brut peut varier suivant :

- 1^o La profondeur du pompage pour une poche déterminée ;
- 2^o La profondeur géologique des poches ;
- 3^o La région géologique.

L'analyse des pétroles et de leurs constituants s'est révélée comme l'un des problèmes les plus ardues de la chimie organique, malgré sa simplicité apparente. Sans doute, on a affaire à des carbures d'hydrogène, mais, même en faisant abstraction des dérivés oxygénés, azotés, sulfurés, etc., on a une complexité effarante résultant des nombreux termes normaux et iso à propriétés si voisines que seuls les premiers termes ont pu être séparés.

Distillation des pétroles. — La croyance est que la

distillation des pétroles bruts, comme celle d'autres produits, fournit des fractionnements constants dont le type serait :

Produits de tête : essences légères, essences lourdes, pétroles lampants ;

Produits de cœur : huiles minérales légères, huiles minérales lourdes ;

Produits de queue : huiles pour cylindres, paraffines, pétrolatum ;

Résidu : brai.

En réalité, seuls certains bruts sont ainsi distillés. La majeure partie de ces derniers produits présente cependant quelques variantes, en ce sens qu'ils ne laissent pas de brai comme résidu, mais des huiles pour cylindres desquelles on retire les pétrolatums, base de la préparation des vaselines.

Nous donnons plus loin un diagramme type de raffinage d'une huile paraffineuse montrant les différents produits que l'on obtient et le détail des traitements généraux utilisés.

Mais il existe des bruts de faible valeur qui ne donnent à la distillation que certains produits : des essences, des gas oils et des brais. On peut même dire que la plupart des brais utilisés pour les revêtements routiers sont obtenus de cette façon.

Il existe également d'autres bruts qui ne donnent qu'un nombre restreint de produits.

Par le « cracking » des gas oils on obtient des produits plus légers : gaz, essences, fuel légers et des cokes.

La distillation des pétroles se fait toujours avec entraînement de vapeur surchauffée à la pression ordinaire ou sous pression réduite. L'art du raffineur consiste, étant donné un mélange de bruts déterminé, à conduire sa distillation de façon à obtenir en majeure partie une catégorie de produits déterminés en faisant varier pression, température et surtout quantité de vapeur injectée.

On comprend donc qu'il est difficile de fixer des limites de température dans la distillation des pétroles puisqu'on n'a pas affaire à des distillations régulières. Tel produit qui passe à 300° avec une certaine quantité de vapeur surchauffée injectée, passera à température inférieure ou supérieure, suivant le volume de vapeur surchauffée l'entraînant.

HUILES LOURDES

Origine. — D'après notre Codex 1908, les « huiles lourdes » passent entre :

Caucase	315 et 440°
Amérique.....	280 et 435°

Il serait exagéré de croire que ces limites de température sont absolues car la composition est variable nettement — à partir d'un même brut — suivant l'appareillage et sa conduite qui permettent un entraînement plus ou moins facile, plus ou moins rapide, sans cracking.

Dans l'industrie des huiles minérales lourdes, dont

la grande utilisation est le graissage, on distingue trois grands groupes :

1^o Huiles paraffineuses ;

2^o Huiles naphtériques ;

3^o Huiles mixtes formées par un mélange des deux précédentes, auquel peuvent se joindre des hydrocarbures non saturés.

On a signalé dans toutes ces huiles la présence de carbures aromatiques, mais en faible quantité.

Les *huiles paraffineuses* présentent les caractères suivants :

1^o Elles sont constituées en majeure partie par des carbures saturés $C^n H^{2n+2}$;

2^e Refroidies vers 0^o, elles laissent se séparer des carbures concrets dont la cristallisation se fait brusquement en cristaux relativement volumineux ;

3^o Elles présentent un reflet assez léger, verdâtre, qu'un raffinage soigneux fera assez facilement disparaître.

Les *huiles naphtériques* ont les caractères suivants :

1^o Elles sont constituées en majeure partie par des carbures de la série polyméthylénique $C^n H^{2n}$ en chaînes fermées ;

2^o Refroidies, elles se prennent en une masse d'aspect gélatineux sans que, pour la plupart, il y ait formation de trouble ;

3^o Leur reflet est bleu.

Dans les *huiles mixtes*, nous avons rangé :

a) Les huiles constituées par un mélange de paraffiniques et de naphtériques ;

b) Les huiles dites « asphaltiques » (c'est le terme des « pétroliers ») qui sont constituées en assez forte proportion par des carbures non saturés ;

c) Les huiles constituées par un mélange d'huiles paraffiniques et d'huiles asphaltiques ;

d) Les huiles constituées par un mélange d'huiles naphténiques et d'huiles asphaltiques.

Nous ne pouvons nous empêcher de signaler l'énorme complexité des mélanges de bruts (« crudes ») qu'on pratique avant la distillation, dans le but de réaliser des opérations ultérieures plus faciles, des rendements plus grands en produits divers. A tel point que les huiles parvenant dans les pays de consommation ont une origine si bariolée qu'il est impossible de rien fixer à ce sujet.

Il en est de même pour leurs caractéristiques générales. Elles se présenteront avec l'un des aspects signalés ci-dessus pour les huiles paraffineuses et naphténiques, suivant qu'elles sont constituées en majeure partie par des huiles paraffineuses, naphténiques ou asphaltiques.

Huiles hydrogénées. - Bien que l'utilisation de ces huiles n'ait pas encore été envisagée pour la préparation des huiles officinales qui nous préoccupent, nous ne pouvons passer sous silence, à cette place, leur existence industrielle. Toute la différenciation entre huiles paraffineuses et huiles naphténiques et asphaltiques, que nous avons tenu à reproduire ci-dessus pour la meilleure compréhension de ce qui

va suivre, n'aura peut-être plus aucune valeur dans un proche avenir.

Des brevets américains et allemands ont été pris ces dernières années pour couvrir des procédés catalytiques d'hydrogénation des huiles minérales.

Déjà, sur le marché américain, ces huiles hydrogénées sont vendues. Des laboratoires qui les ont analysées prétendent que leur résistance à l'oxydation égale les meilleures huiles de Pensylvanie (paraffineuses par excellence).

Nous signalons donc l'énorme intérêt de cette technique nouvelle qui marque un réel progrès dans l'industrie mondiale des huiles minérales.

RAFFINAGE

Nous n'envisageons que le traitement des huiles lourdes de graissage, dont le raffinage des huiles blanches n'est qu'un cas particulier ; le raffinage des produits plus légers, tels que : essence, pétrole lampant, nous entraînerait trop loin.

Le raffinage des huiles lourdes est fait par des procédés fort différents les uns des autres et qui ne s'appuient même pas sur le même principe.

On peut néanmoins distinguer :

I. — Le raffinage physique ;

II. — Le raffinage chimique.

Là encore, étant donnée la complexité des produits traités, il n'y a rien d'absolu et de plus en plus on utilise un raffinage mixte, c'est-à-dire que l'on commence le raffinage de distillats lourds par le procédé physique, pour terminer par un procédé chimique.

I. — Le *procédé physique* consiste en une *dissolution fractionnée* dans divers solvants.

Cette dissolution fractionnée produit une sélection dans le mélange des hydrocarbures, la solubilité des carbures naphténiques et non saturés

étant presque complète dans certains solvants, tandis que les carbures saturés sont insolubles.

Le plus ancien des procédés de ce genre est le procédé Edeleanu qui utilise comme solvant l'acide sulfureux liquide et, tout dernièrement, SO^2 liquide et le benzol. Depuis, d'autres procédés ont été brevetés et exploités par différentes compagnies américaines qui utilisent comme solvants le phénol, le nitrobenzène, l'éther diéthylique dichloré (Chlorer), des aldéhydes.

Ces traitements s'effectuent dans des appareils clos possédant des dispositifs spéciaux (contre-courant) pour que la dissolution sélective soit aussi poussée que possible. Des échangeurs de température permettent de réduire les dépenses de combustibles au minimum.

L'avantage des procédés physiques est de donner comme sous-produits des produits pétroliers (extracts) susceptibles d'être utilisés et de valeur bien supérieure aux goudrons acides.

Les produits pétroliers sont recueillis après distillations du solvant.

Il est bien entendu que dans la préparation des huiles blanches, si ces procédés sont utilisés, ils ne constituent qu'un début de traitement et toujours les huiles sont terminées par des traitements à l'oléum ($\text{SO}^4\text{H}^2 + 20\%$ de SO^3), à la soude et décoloration à la terre comme nous allons l'indiquer.

II. — Nous appelons *procédé chimique* celui qui consiste à utiliser l'acide sulfurique comme agent

de raffinage. L'acide sulfurique utilisé est constitué par de l'acide 66°Bé (92 % en SO^4H^2) et par l'acide sulfurique monohydraté (96/99 % en SO^4H^2).

Après le raffinage à l'acide, les huiles sont traitées à la soude, de façon à obtenir une neutralité exacte. Les huiles lourdes sont ensuite traitées par les terres décolorantes et filtrées au moyen de filtres-presses ou bien simplement lavées à l'eau et déshydratées par chauffage et insufflation d'air sec.

Le raffinage des huiles blanches utilise un acide plus concentré : on se sert d'oléum à 20 % de SO^3 . Cet acide agit d'une façon plus intense que l'acide monohydraté, en produisant les mêmes effets. On emploie, pour la préparation des huiles blanches, une proportion considérable d'oléum qu'il ne nous est pas possible de fixer exactement car là encore tout dépend des distillats d'huiles lourdes dont on se sert. Nous savons seulement que l'acide est mélangé à l'huile par petites portions, le mélange étant agité soit au moyen d'air comprimé, soit par des agitateurs mécaniques. On laisse ensuite déposer l'acide et le goudron formé. On décante et on ajoute sur l'huile séparée une nouvelle portion d'acide, et ainsi de suite.

Les traitements se font dans des cuves d'acier plombées ou possédant intérieurement des revêtements anti-acides.

L'effet de l'acide sulfurique n'est pas scientifiquement établi : on admet généralement que l'acide sulfurique à 66°B⁶ produit une insolubilisation des

asphaltes dans l'huile minérale et, suivant la proportion d'acide utilisée, une dissolution partielle des carbures non saturés. L'acide sulfurique monohydraté produit une dissolution plus complète des carbures non saturés ; il attaque également les carbures saturés à poids moléculaire élevé et les carbures naphténiques en produisant des goudrons, par oxydation et polymérisation, et des dérivés sulfonés.

On peut se demander pourquoi l'acide sulfurique produit une décoloration complète et une purification poussée de l'huile minérale ?

Nous avons dit ci-dessus qu'il y avait précipitation des asphaltes toujours très colorés ; de plus les carbures à poids moléculaire élevé et particulièrement les non saturés sont ceux qui possèdent le plus fort reflet et la plus forte coloration et nous avons vu qu'ils sont éliminés. En outre les impuretés des distillats constituées par des produits oxygénés, azotés ou sulfurés, sont détruites. Il reste donc, après raffinage à l'acide, des hydrocarbures saturés plus légers qui ne sont plus colorés que par des impuretés facilement éliminables. On constate que le raffinage produit, en effet, une diminution de la densité et de la viscosité. L'inconvénient de ce procédé est de n'obtenir, comme sous-produits, que des goudrons de peu de valeur (goudrons acides).

La neutralisation par des lessives alcooliques de soude comporte :

1^o) Une saturation de l'acide sulfurique qui reste

dans l'huile minérale, sous forme de fines vésicules, étant donnée la viscosité de cette dernière.

20) Une saturation des acides sulfoniques produits par l'attaque de l'acide sulfurique ; les sulfonates sont solubles dans l'eau et sont ainsi séparés de l'huile.

Le traitement à la soude est suivi, dans le cas des huiles blanches et des huiles de vaseline, par des lavages répétés à l'eau bouillante, puis par une décoloration au moyen d'argiles décolorantes, soit par le procédé au percolateur, soit par le procédé dit « de contact », c'est-à-dire par mélange et agitation des argiles décolorantes avec l'huile, puis filtration aux filtres-presses jusqu'à décoloration complète.

Le simple énoncé de ces traitements laisse à penser qu'ils sont délicats et nécessitent un appareillage considérable. Le choix des bruts, leurs traitements adéquats, le contrôle des fabrications, l'inspection détaillée des produits finis exigent des laboratoires bien outillés et un personnel méticuleux et bien entraîné.

On ne s'étonnera donc pas qu'un nombre très restreint de ces raffineries existe dans le monde (une douzaine environ) malgré le tonnage considérable traité.

Les huiles paraffineuses et naphthéniques raffinées spécialement donnent des huiles incolores, inodores et insipides qui ont des propriétés physiques analogues aux huiles minérales de graissage. Les raffi-

neurs les appellent « huiles blanches » par analogie avec la dénomination anglo-américaine « white oils » ou « allemande « weiss öle ». Nous utiliserons désormais ce terme quand nous voudrons parler des huiles incolores en général, sans envisager expressément les qualités médicinales.

Notre exposé concernant le traitement des huiles blanches étant terminé, nous croyons utile de dire quelques mots sur des produits blancs analogues portés au Codex : « paraffines et vaselines ». Nous nous référons plus loin à ces quelques précisions.

PARAFFINES ET VASELINES

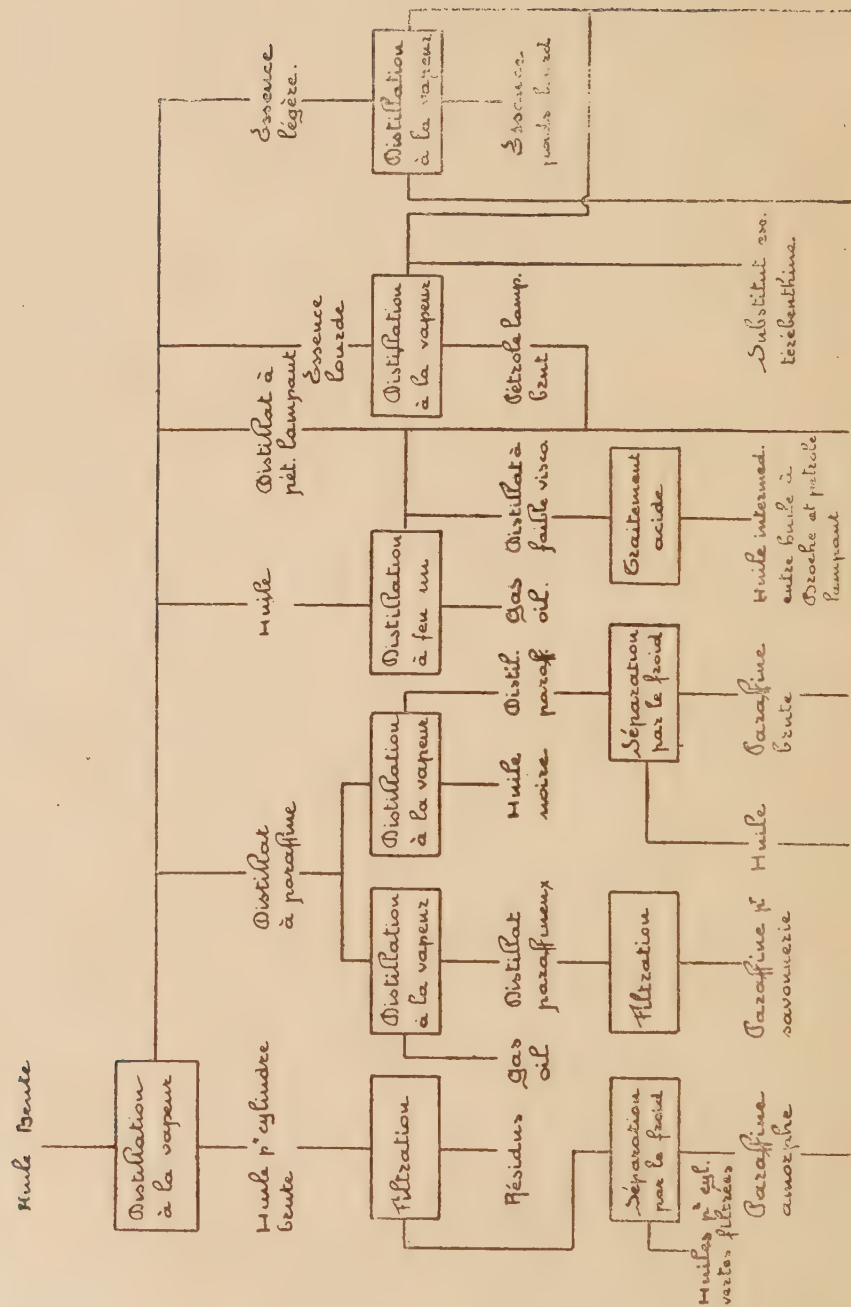
On sait que la paraffine est un solide parfaitement blanc, plus ou moins translucide, de consistance dure, sans odeur, sans goût, à toucher légèrement gras. Son point de fusion, variable suivant les échantillons, est au minimum 50/52°, il peut aller à 62°.

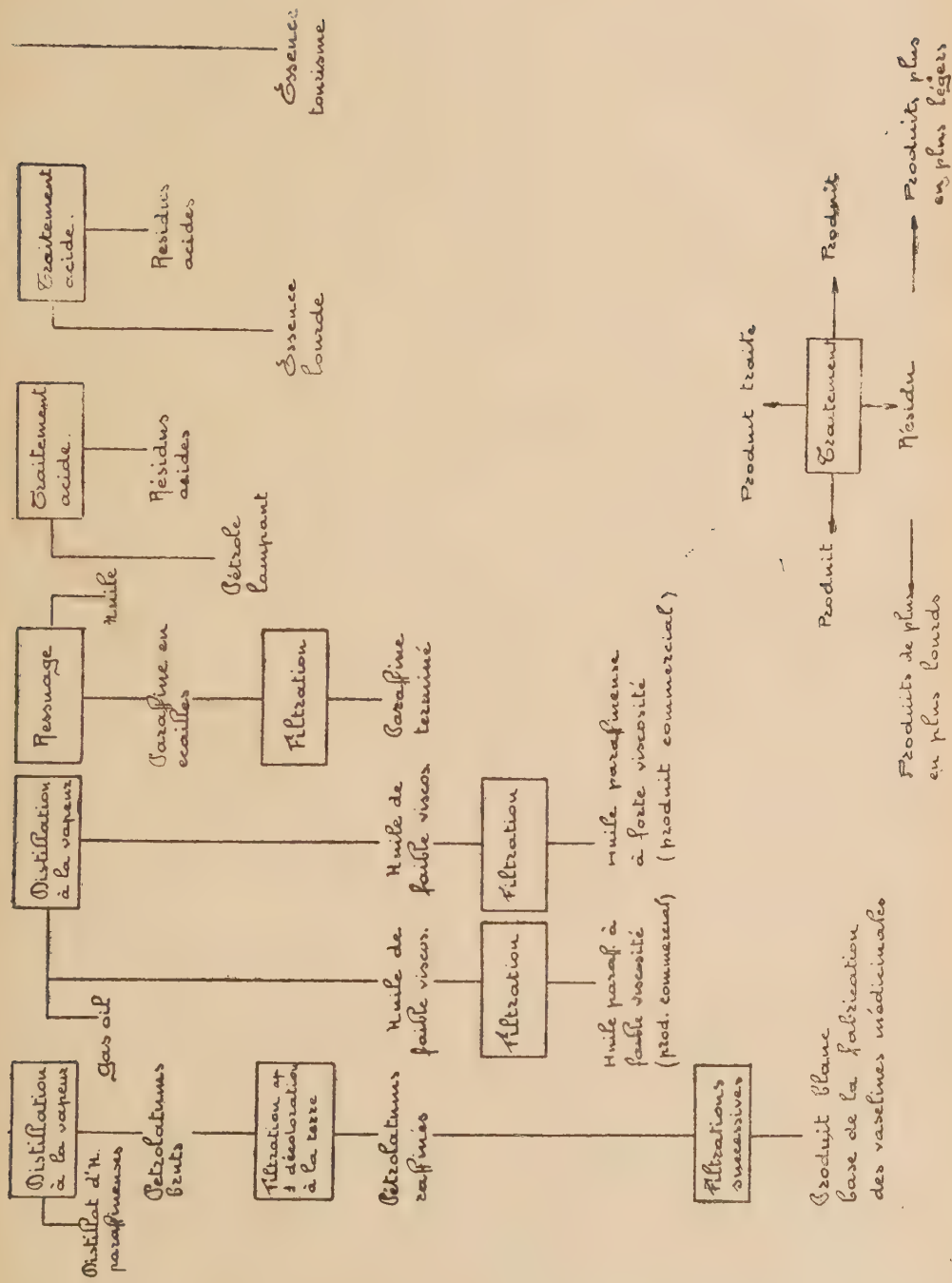
La texture est cristalline ; les cristaux, souvent lamelleux et imbriqués les uns dans les autres, sont d'une grosseur relativement considérable.

Les *paraffines* sont retirées par *distillation à la vapeur* de bruts (« crudes ») spéciaux dits *paraffineux*. Dans le distillat, la paraffine se sépare par refroidissement ; on l'isole dans des filtres-presses ou par centrifugation (procédé Sharples). La paraffine ainsi recueillie (Slack wax) est purifiée par ressuage (sweding) de manière à éliminer les huiles ; il reste la paraffine en écaille (scale wax) ; on la fait fondre pour la filtrer ; on obtient finalement la paraffine blanche pharmaceutique.

Comme la paraffine est fournie pour la plus grande partie par les raffineries des États-Unis d'Amérique, nous joignons un diagramme type de raffinage que nous extrayons de l'ouvrage de David T. DAY (*Hand-*

TABLEAU SCHÉMATIQUE DE RAFFINAGE





book of the Petroleum industry). D'après ce diagramme il est assez commode d'avoir une idée schématique de la préparation de la paraffine.

Nous nous référerons également à ce diagramme en ce qui concerne la préparation du produit de base des vaselines médicinales.

Les *vaselines* sont des *résidus de distillation* provenant de « *crudes* » paraffineux qui sont sélectionnés en vue d'obtenir le produit de base (« *petrolatum* ») de la fabrication.

Les *petrolatums* bruts proviennent de distillations à la vapeur, mais sont contenus chaque fois dans le résidu. On est donc autorisé à penser que ces *petrolatums* sont formés d'un mélange d'hydrocarbures plus ou moins concrets formant une *suite continue*, ce qui produit l'homogénéité de la masse. Il est probable que les premiers hydrocarbures de la série sont presque liquides et que les derniers sont tout à fait solides, comme la paraffine, mais en *cristaux* excessivement fins, d'où l'appellation d'« *amorphe* » ; on pourrait dire, en l'entendant ainsi, que le *petrolatum* est constitué par de la *paraffine amorphe*.

Le *petrolatum* peut être également constitué par des mélanges du résidu de distillation, tel qu'il est indiqué ci-dessus, et d'une sorte de graisse minérale appelée aux États-Unis « *rod wax* ». Cette matière est récoltée autour des puits de pétrole ; elle se dépose sur les différents matériaux placés au-dessus du puits, tels que bois d'échafaudage

(derricks), pompes, tuyauteries, etc., ou bien encore par mélange avec une masse pâteuse que l'on récupère dans les tanks de stockage de bruts de Pensylvanie (bottom settlings).

Ces « petrolatums » sont traités aux argiles décolorantes en grains dans des percolateurs. Suivant le stade de la filtration on obtient un produit blanc, un produit demi-blanc et des produits colorés en jaune-clair, jaune foncé, ambre et rougeâtre. Ces produits colorés sont, ou vendus tels quels pour des usages spéciaux, ou refiltrés pour obtenir des produits blancs.

L'épuration des « petrolatum » peut d'ailleurs se faire à l'acide sulfurique de la même façon que pour les huiles blanches Codex.

Le produit blanc ou demi-blanc en mélange avec des huiles blanches pharmaceutiques, en proportions convenables, donne des vaselines officinales dont le point de fusion est d'ailleurs variable d'un échantillon commercial à l'autre de 35 à 39°.

La vaseline se différencie de la paraffine non seulement au point de vue de l'aspect, puisque l'un est un produit dur et l'autre de consistance molle, mais encore dans sa préparation.

On a bien affaire, dans chaque cas, à un mélange d'hydrocarbures, mais alors que dans le *paraffine* les hydrocarbures constituent une *coupe de la distillation*, c'est-à-dire sont en nombre relativement restreint et par suite ont des propriétés physiques relativement semblables, dans la *vaseline*, au con-

traire, dont le produit de départ est un *résidu de distillation*, le nombre des hydrocarbures doit être plus grand et les propriétés physiques variables constamment.

La vaseline, en d'autres termes, est constituée par des hydrocarbures de plus en plus consistants.

Ceci est si vrai que toutes les *vaselines artificielles*, qui sont constituées d'huiles et de paraffines dont on a troublé, par des moyens divers, la cristallisation naturelle, ne présentent jamais l'homogénéité des vaselines normales.

C'est ce qui s'aperçoit immédiatement par la différence de « filant » qui existe entre les deux sortes de produits. Pour l'apprécier, on prend entre le pouce et l'index gros comme un pois de l'échantillon : en écartant les doigts, il se forme un « fil » d'autant plus long que la qualité est plus riche en vaseline naturelle. Ou bien une lame de canif ou un couteau-spatule de pharmacie est enfoncé dans la masse et ensuite retiré ; le petrolatum s'étire entre la masse et la lame sous la forme d'un voile homogène.

Un examen attentif des deux produits montre également une différence de structure.

HUILES BLANCHES DÉPARAFFINÉES

Ces notions étant rappelées, nous pouvons dire maintenant que les huiles blanches retirées des huiles lourdes composées d'*hydrocarbures paraffineux* laissent se séparer *brusquement* vers 0° des carbures concrets, blancs, dont les cristaux relativement gros ressemblent à ceux de la paraffine et ont tendance à se déposer. C'est le phénomène déjà signalé pour les huiles de graissage. Tandis que les huiles blanches provenant des *hydrocarbures naphéniques* laissent se séparer *petit à petit* et à une température souvent supérieure à 0° (5 à 7°) des cristaux excessivement fins, agglomérés en flocons tenus *en suspension* dans la partie liquide. Ces flocons séparés forment une masse analogue à la vaseline.

Comment expliquer cette floculation dans le cas des huiles naphéniques.

Le raffinage ayant éliminé les carbures non saturés et certains carbures lourds naphéniques, la proportion relative des carbures saturés a été en croissant. Or, parmi eux, il en est de concrets qui ne sont plus alors tenus en solution, certains carbures

éliminés se comportant vis-à-vis d'eux comme solvants.

Leur apparition prouve que le raffinage a été poussé, mais elle constitue un sérieux inconvénient pour la présentation commerciale des huiles, surtout si elles sont destinées à l'usage interne, impression désagréable comme serait un mycelium de *Penicilium* dans une excellente eau de fleurs d'oranger. Plus heureux que dans ce dernier cas, on peut y remédier : il suffit de maintenir l'huile quelques heures au-dessous de 0° et de filtrer à cette température.

Cette limpidité de l'huile à froid, prescrite d'ailleurs par plusieurs Pharmacopées et par le Formulaire des Hôpitaux militaires, *devrait être* à notre avis spécifiée dans la prochaine édition du Codex français.

INTRODUCTION DES HUILES MINÉRALES AUX CODEX

Aux États-Unis, depuis 1880, « l'huile de vaseline » a été utilisée pour le traitement de la constipation.

En Angleterre, c'est sous l'influence du célèbre chirurgien Arbuthnot LANE que son emploi a été généralisé.

En France, le chirurgien VICTOR-PAUCHET en préconisa l'emploi au Congrès de chirurgie de 1912 et son livre récent vante l'excellence de cette méthode de traitement de la constipation chronique.

A l'Académie de Médecine, dans la séance du 27 janvier 1914, le professeur MANQUAT, du Val-de-Grâce, fait une longue communication sur « l'utilisation des vaselines à l'intérieur et plus particulièrement dans le traitement de la constipation ».

Il mentionne pour l'*huile de vaseline* les dénominations : *huile de paraffine*, *paraffine liquide*, *vaseline liquide*. Il insiste sur la nécessité d'avoir pour elle comme pour la vaseline, « la condition absolue d'être chimiquement pure » et il émet l'opinion que « l'introduction de vaselines chimiquement pures pour l'usage interne permettra d'en étendre les applications ».

Cette vue s'est trouvée confirmée par les statistiques de consommation. A titre d'exemple, voici les quantités d'huile de vaseline utilisées par les hôpitaux de Paris et de la Seine (communication personnelle de la Pharmacie Centrale des Hôpitaux) :

Année 1923.....	2.500 Kgs.
1924.....	3.200 Kgs.
1925.....	3.400
1926.....	4.100
1927.....	5.700
1928.....	5.900
1929.....	6.700
1930.....	7.000
1931.....	7.500
1932.....	7.800
1933.....	8.500 (prévus)

D'après les *Annales de l'Office National des Combustibles Liquides* (N° 1, janvier-février 1933, p. 156-159) la consommation en France des « huiles dites de vaseline et de paraffine » pendant l'année 1931 a été de : 1.193 tonnes.

Il y a lieu d'ailleurs de remarquer que, dans ce total, figurent des huiles non aptes aux usages thérapeutiques, par exemple celles utilisées pour l'enrobage du café et du riz, le graissage des moules de biscuiterie ou d'organes délicats de machines, etc...

La communication si importante et nette du professeur MANQUAT nous amène à nous poser les deux questions suivantes :

1^o) Qu'est-ce qu'une huile minérale chimiquement pure ?

2^o) Que devons-nous penser des dénominations

« huile de vaseline » et « huile de paraffine » qu'on trouve dans le commerce de la droguerie pharmaceutique, désignant des produits commerciaux parfois différents ?

Nous avons, en expliquant le raffinage, répondu en partie à la première question. Nous l'exposerons complètement dans les chapitres suivants.

Nous allons discuter la seconde question.

Huile de vaseline et Huile de paraffine. — Il règne, dans le monde pharmaceutique, une certaine incertitude sur ce qu'on appelle « huile de paraffine », « huile de vaseline ».

Nous avons entendu souvent poser la question : « Quelle différence y a-t-il entre huile de vaseline et huile de paraffine ? »

Les Codex font du panachage :

Codex français : « huile de vaseline », « *Vaselinum liquidum* ».

Codex anglais et américain : « *Liquid paraffine* ».

Codex italien : « *Paraffinum liquidum* ».

Le formulaire des Hôpitaux militaires, après avoir pris comme titre l'indication « huile de vaseline », emploie dans le texte le terme « huile de paraffine. »

Les explications que nous avons données concernant la formation, au sein des huiles minérales raffinées, de produits concrets et d'aspects différents rappelant l'un une paraffine, l'autre une vaseline, dissous à chaud et précipitant par refroidissement,

fournissent l'origine possible de ce double terme :

huile de paraffine, qui désignerait le produit liquide, d'origine hydrocarbures paraffiniques,

huile de vaseline, qui désignerait celui d'origine naphthénique.

Cette appellation serait nettement erronée car :

1^o) Les vaselines, d'après le Codex, sont tirées des résidus de distillation de pétroles paraffineux d'Amérique et non des pétroles naphthéniques du Caucase qui, pourtant, fournissent seuls, d'après le Codex, les huiles de vaseline.

2^o) Dans les deux cas, les carbures qui se concrètent ont un point de fusion inférieur à celui de la paraffine.

D'ailleurs l'industrie des huiles minérales blanches s'est perfectionnée depuis la rédaction du Codex et les raffineurs peuvent livrer à la Pharmacie des huiles déparaffinées ou dévaselinées.

Il n'y a pas lieu, à notre avis, de faire un distinguo entre *huile de vaseline* et *huile de paraffine*, qui compliquerait par trop la question. Il vaut mieux définir les *huiles pharmaceutiques* par leurs propriétés.

La principale étant la *viscosité*, dans l'esprit de certains pharmaciens et faute d'un article complet au Codex, le terme « huile de paraffine » désigne les huiles visqueuses et le terme « huile de vaseline » les huiles fluides.

Dans le public, il peut s'y joindre l'idée que l'huile de paraffine est mieux raffinée, car les menus graissages

(machines à coudre, bicyclettes, magnétos, etc.). utilisent un produit souvent un peu jaunâtre étiqueté « huile de vaseline ».

Concluons que, pour éviter toute équivoque, il y aurait lieu d'adopter un terme nouveau mais définitif pour qualifier les huiles minérales à usages thérapeutiques. *Nous proposons :*

« HUILE MINÉRALE OFFICINALE »

Nous savons que la principale utilisation actuellement est l'usage contre la constipation pour laquelle l'action est liée à la viscosité maximum. Mais d'autres emplois, en particulier l'usage externe, demandent un produit fluide.

Nous savons que des quantités considérables d'huile raffinée fluide, mélangées à de faibles proportions d'huile de coco, sont utilisées aux Indes par les indigènes en enduit sur le corps pour la protection de la peau contre les ardeurs solaires. Et nous avons vu cet usage se répandre jusque sur les plages de nos régions, pour éviter les érythèmes solaires.

On utilise également une quantité importante d'huile fluide dans la préparation des cosmétiques.

Enfin, les pommades peuvent pour un bon nombre comporter de l'huile de vaseline dans leur composition ; c'est un excipient inaltérable et pouvant constituer un bon isolant.

Afin que le médecin puisse préciser exactement sa prescription, on peut être amené à envisager

deux *qualités Codex* (c'est-à-dire offrant les mêmes garanties de pureté), mais avec des viscosités différentes et précisées que nous discuterons plus loin et qui seront :

Huile minérale officinale visqueuse,
Huile minérale officinale fluide.

**Pourquoi le Codex français de 1908
a-t-il prescrit l'origine : pétrole du Caucase ?**

Nous avons vu que les « huiles blanches » peuvent être tirées :

- 1^o de pétroles à hydrocarbures paraffineux ;
- 2^o de pétroles à hydrocarbures naphténiques.

Aucun Codex ne choisit entre ces deux origines, donc on ne peut mettre en avant une préférence médicale, les essais cliniques ayant été semblables pour des viscosités identiques.

Pourquoi, dès lors, le *Codex* 1908 a-t-il dit « pétrole du Caucase » et mentionné la densité correspondante : 0,875 environ.

En voici probablement les raisons :

- 1^o En 1908, le marché français était alimenté presque uniquement par les pétroles du Caucase ;
- 2^o Ces pétroles avaient une composition sensiblement constante ; on les avait bien étudiés ;
- 3^o Comme les huiles lourdes de distillation étaient régulières, il suffisait d'indiquer leur densité pour avoir une viscosité fixe.

En effet, les huiles lourdes de provenance du Cau-

case qui, raffinées en huiles pharmaceutiques, ont donné jusqu'à ces derniers temps des qualités convenables, sont désignées sous le nom commercial d'huile russe n° 1 et d'huile russe n° 2.

L'huile pharmaceutique tirée de cette dernière a une densité voisine de 0,875.

Si nous examinons les viscosités de ces huiles, on trouve que l'huile blanche provenant du Russe n° 2, a une viscosité Engler à 50° C de 2,6 à 2,8, viscosités qui sont assez élevées et qui doivent donner satisfaction dans le plus gros emploi médical de ces huiles.

**Raisons pour lesquelles le prochain Codex
n'exigera probablement plus l'origine**

1° On ne voudra probablement plus qu'il soit le seul à exiger cette restriction qui n'est plus justifiée ;

2° La garantie n'est plus absolue, car des poches plus profondes exploitées actuellement au Caucase n'ont pas la composition et les propriétés habituelles ;

3° Pendant les cinq ans de la guerre, la France a été privée des pétroles russes ;

4° Il y a eu, depuis, de très nombreux gisements découverts dans le monde, dont certains font partie du patrimoine national ;

5° Les divers pays assurent leur ravitaillement par d'autres sources, avec des garanties équivalentes.

Les droits imprescriptibles de la santé publique

seront mieux sauvegardés par la fixation minutieuse des propriétés physico-chimiques.

En conséquence, *nous proposons* la suppression au Codex d'indication d'origine et corrélativement une précision plus complète des contrôles.

CONTROLE DES RAFFINERIES SUR LES HUILES BLANCHES

Ce contrôle comprend :

A. — un contrôle physique,

I) examen organoleptique,

II) détermination de constantes physiques.

B. — un contrôle chimique.

A) Contrôle physique

1) Examen organoleptique.

L'huile de vaseline doit être incolore, limpide, non fluorescente, insipide et inodore.

Pratiquement, la vérification de ces qualités comporte :

1^o l'examen organoleptique de l'huile ;

2^o l'examen des emballages avant l'emplissage.

Coloration. C'est le caractère qu'on apprécie d'abord dans une huile, avec la *limpidité*. Nous ne faisons que mentionner cette dernière ; il est facile de s'entendre sur une opalescence, un louchissement, une floculation ou un précipité qui viendraient la troubler.

La *coloration* est plus difficile à définir. Les termes courants ne sont guère précis : jaune extra-clair, jaune très clair, jaune clair, jaune, orangé très clair, orangé clair. Le problème devient encore bien plus difficile lorsqu'il s'agit d'apprécier des colorations de très faible intensité comme celle des huiles blanches.

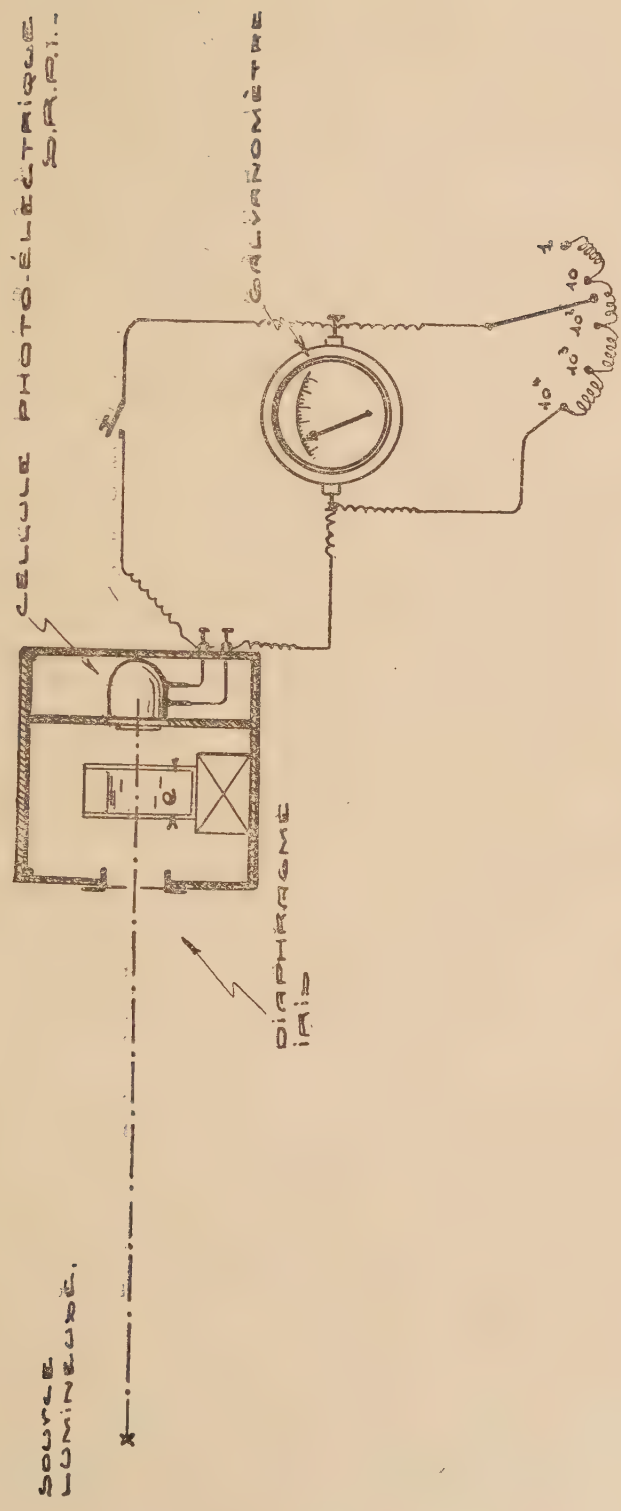
Le laboratoire Central du Ministère des Finances a fixé comme limite à ce que la nomenclature douanière appelle les « water white » la coloration d'une solution de chromate neutre de potasse à 6 mg par litre.

Nous avons tenté en ce qui nous concerne, de trouver un étalon en indiquant une déviation d'un appareil de mesure électrique commandé par une cellule photoélectrique. Bien que nous ayons fait passer la lumière tombant sur la cellule à travers une grande épaisseur d'huile, nous ne sommes pas arrivés à rendre le système suffisamment sensible pour qu'il puisse produire une déviation appréciable de l'appareil de mesure.

Nous savons que les fabricants d'huiles blanches et médicinales ont résolu la question d'une façon empirique. Ils ont constitué une série de types d'huile dont la teinte a été progressivement diminuée par des filtrations successives sur des argiles décolorantes. Cette gamme va jusqu'à la décoloration totale. Afin d'assurer sa fixité, chaque type d'huile est conservé dans un flacon en verre jaune, rempli complètement.

La comparaison d'un échantillon avec le type le plus voisin est faite dans des cuves parallélépipé-

CELLULOSE PHOTO-ELECTRIC CELL



diques en verre incolore, identiques dans leurs dimensions, d'un demi-litre environ. Les mêmes quantités (200 à 400 cc) de l'échantillon et du liquide type sont examinées sur fond blanc. Chaque type étant chiffré, on obtient ainsi une expression chiffrée de la coloration ou plutôt de la teinte de l'huile.

Divers appareils ont été préconisés. L'A. S. T. M. (American Standard for testing materials) recommande le *colorimètre Saybolt*. Certains auteurs ont préconisé l'emploi du *colorimètre Lovibond*, en employant une cuve de 2 pouces d'épaisseur. En France, on a utilisé le *colorimètre de Dubosq*.

■ Tous ces appareils permettent de fixer la coloration des huiles minérales lourdes de graissage. Leur utilisation nous a montré qu'ils ne fournissent, pour les huiles blanches, que des indications insuffisantes.

Nous exposons ci-dessous rapidement en quoi consistent ces appareils.

Colorimètre Dubosq. — Son usage dans tous les laboratoires nous dispense de description. Rappelons simplement que l'huile étant placée dans l'un des tubes, dans l'autre on met de l'eau et on cherche à obtenir deux plages de même teinte en faisant pénétrer plus ou moins le piston dans le tube à huile. Le chiffre devant lequel s'arrête le vernier fixe une valeur de la coloration.

En réalité, il est presque impossible d'obtenir l'égalité étant donné qu'on a affaire à deux liquides de nature différente.

Colorimètre Saybolt. — La comparaison se fait par rapport à trois disques de verre très légèrement teints, placés à l'extrémité d'un tube de verre de 20 pouces de longueur. Parallèlement au premier tube en existe un deuxième gradué, qu'on remplit d'huile pour l'essai ; ce dernier est muni, à la partie inférieure d'un robinet de vidange. La lumière, réfléchie par un miroir placé au-dessous des tubes, pénètre par leur partie inférieure, traverse d'un côté les verres, de l'autre l'huile, et arrive, par deux prismes, dans une lunette où l'expérimentateur observe deux plages qui, dans le cas d'égalité de teinte, sont également éclairées. Pour obtenir cette égalité de teinte, on fait varier la hauteur d'huile par écoulement du robinet.

Une table donne le *degré Saybolt* en fonction des verres et de la hauteur de liquide.

Le + 25° Saybolt correspond à 2 gr. de bichromate de potasse par litre.

Le 0° Saybolt correspond à 30 gr. 9, de bichromate de potasse par litre.

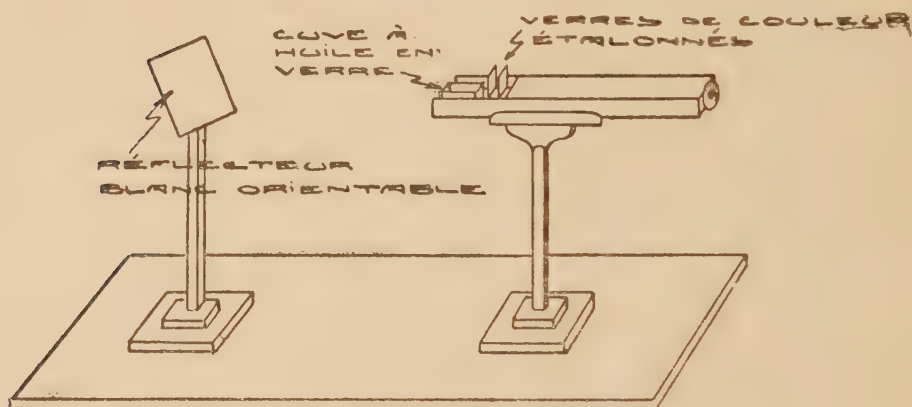
La même critique faite à l'appareil de Dubosq est applicable au colorimètre de Saybolt.

Colorimètre Lovibond. — Ce colorimètre se compose essentiellement d'une cuve parallélépipédique constituée par 4 plaques de 1 mm d'épaisseur, en verre incolore, collées à leurs extrémités. Cette cuve a une longueur de 2 pouces.

A côté de cette cuve sont disposés des supports de plaquettes de verre. On regarde, d'une part, la cuve,

d'autre part, les verres avec une lunette sans aucun système optique placée à une distance fixe.

On a proposé de faire couler spécialement des verres de teintes les plus voisines des nuances habituelles des huiles médicinales et de juger ainsi de la teinte de l'huile par le choix de ces verres types. Sollicité par les raffineurs d'huiles blanches, le construc-



COLORIMÈTRE LOVIBOND

teur a proposé quelques verres colorés spécialement, sélectionnés de façon que les teintes obtenues par ces verres (verre unique ou superposition de plusieurs d'entr'eux) soient la reproduction aussi fidèle que possible des différentes teintes des huiles blanches.

Dans la pratique les divers expérimentateurs ne sont pas toujours absolument d'accord pour l'examen d'une même huile. Il nous paraît cependant que c'est dans ce sens que devraient se diriger les efforts des

chercheurs pour arriver à résoudre cette question. En effet, cette méthode s'apparente à celle de l'échelle de Klincksieck, établie pour la fixation des colorations en teinture. Ici, on apprécie les colorations par transparence, d'où l'emploi de verres colorés.

Signalons à ce propos que le colorimètre Lovibond sert à fixer la coloration d'un grand nombre de produits et que, dans ce but, le constructeur livre des séries de verres de différentes couleurs, chacune avec une gamme de nuances. (Au total, 470 verres). La traduction numérique du résultat se fait en indiquant le chiffre de la nuance et le nombre qui désigne la série. On peut également faire des combinaisons de nuances de séries différentes et, dans ce cas, on peut fixer la coloration par l'énoncé des verres entrant dans la combinaison.

Exemple : La série 50 (jaune, peut, ainsi que nous le verrons plus tard, être combinée à la série 52 (marron) pour donner des colorations se rapprochant de celle des acides sulfuriques qui ont réagi sur les huiles. On exprime alors la coloration de ces acides de la façon suivante :

Série 50 : verres 2 et 3.

Série 52 : verre 5.

Ajoutons que, dans ce cas, on utilise une cuve de 13 mm. d'épaisseur, 24 mm. de largeur et 50 mm. de hauteur.

S'il était besoin de contrôler d'une façon précise l'absence totale de coloration que doit présenter une

huile médicinale, nous serions d'avis de faire cette comparaison directement, puisque les différents appareils connus sont inefficaces. Dans ce cas, *nous proposons* de placer dans deux cuves parallépipédiques en verre incolore, de 6 cm de côté et 15 cm de haut, disposées sur une feuille de papier blanc, 200 cc d'eau dans l'une, 200 cc d'huile dans l'autre : l'on devrait avoir pratiquement identité.

CONSERVATION DES HUILES OFFICINALES. — Tous les produits pétroliers subissent à la lumière solaire un changement plus ou moins considérable de coloration. Ce changement est sans importance pour l'ensemble de ces produits.

Dans le cas des huiles officinales, il est bon de prévenir le développement de cette altération en les conservant à l'obscurité, dans des bidons ou flacons en verre jaune bouchés. (Recommandation faite d'ailleurs par le Codex américain).

FLUORESCENCE. — En lumière blanche les huiles officinales ne doivent pas avoir de reflet bleu. Pour déceler cette fluorescence on place dans un récipient en verre incolore une certaine quantité d'huile, de façon à avoir une épaisseur de 7 à 8 cm au minimum ; sur un fond noir, on voit apparaître le reflet bleu de l'huile.

D'une façon générale, l'absence du reflet coïncide avec un raffinage bien conduit comme l'ont montré nos propres expériences.

D'après Brookes et Bacon (1) le reflet serait dû à une substance apparentée aux chrysène, fluorène et autres combinaisons aromatiques polycycliques.

Cette substance existerait en partie dans l'huile brute et partie se formerait au cours de la distillation.

Cette fluorescence disparaît en grande partie dans les huiles de graissage par exposition prolongée à l'air et à la lumière solaire dans des bacs plats et la coloration de ces huiles devient en même temps plus foncée (Wool oils).

Il se produit probablement là une oxydation et une polymérisation de cette substance.

Nous avons pu constater personnellement que la fluorescence diminue progressivement au cours des traitements des huiles blanches. Une partie s'élimine dans le traitement sulfurique, une autre dans le traitement à la soude et le reste dans le traitement par les argiles décolorantes.

Les expériences de Brookes et Bacon semblent démontrer que le reflet n'est pas dû à des constituants colloïdaux dans leurs plus fines particules. Remarquons en outre que le reflet vert des huiles paraffineuses se modifie et devient un reflet bleu dans l'huile blanche.

Si l'huile n'est pas parfaitement incolore, il se peut que le reflet bleu ait, dans ce cas, été masqué par certains colorants jaunes. C'est ce qui a été prévu par

(1) Brookes & Bacon : « Journal of industrious English Chemistry », 1914, p. 623.

le Codex allemand qui donne un procédé pour rechercher la nitronaphtaline. Cet essai ne nous semble d'ailleurs pas devoir être indiqué, car ces produits coloreraient légèrement l'huile, laquelle doit être absolument incolore.

L'examen en lumière de Wood montrera toujours une fluorescence bleue plus ou moins accusée.

Goût. — Par définition l'huile médicinale est insipide. Là, plus que dans tout autre essai, il ne peut être question de mesures. Nous nous bornerons donc à exposer quelles précautions sont prises par les raffineurs d'huiles blanches pour avoir une idée exacte de la valeur de leurs produits.

L'appréciation du goût peut être variable d'un individu à l'autre. Elle est gênée par la viscosité de l'huile qui agit, peut-on dire, d'une façon péjorative chez certains individus névropathes. On tourne la difficulté en faisant goûter l'huile par plusieurs personnes.

Il est reconnu difficile de pouvoir apprécier le goût d'une huile médicinale en mettant seulement quelques gouttes sur la langue ; il est nécessaire d'en prendre environ une cuillerée à café.

Le goût est exprimé différemment : l'huile blanche peut avoir un goût de pétrole (raffinage insuffisant ou huile de base mal sélectionnée), ou bien un goût rappelant celui de l'argile, ou bien encore, pour les huiles conservées en bidon, dont la fabrication est assez ancienne, un goût très faible d'huile rance.

Dans la pratique c'est ce dernier qui est le moins gênant. Nous pouvons dire que les différents échantillons du marché que nous avons goûtés, conservés dans des flacons de verre incolore et restés un certain temps à la lumière solaire présentaient toujours un faible goût rappelant le beurre. Si l'exposition à la lumière solaire a été très prolongée, l'huile blanche prend un goût de rance désagréable.

ODEUR. — L'huile officinale doit être *inodore*.

Ce que le raffineur doit éviter avant tout c'est de livrer accidentellement une huile possédant une odeur de pétrole (raffinage mal surveillé, mélange d'autres produits pétroliers). L'huile peut avoir pris une odeur préexistant dans les emballages (matières plastiques utilisées pour assurer l'étanchéité des joints, contenus antérieurs). Elle peut avoir aussi une odeur des différents produits chimiques ayant été en contact avec elle (alcool, gaz sulfureux).

Ces odeurs qui, toujours, sont très faibles, ne peuvent souvent pas être appréciées par olfaction simple. On résout la difficulté en pratiquant de la façon suivante : dans un flacon de laboratoire d'un litre environ, on place 500 cc environ d'huile ; on bouche, on abandonne quelques heures et, en débouchant le flacon, on peut déceler l'odeur.

Cet exposé sur l'examen organoleptique étant terminé, nous croyons utile de signaler les précautions que nous avons observées dans une raffinerie, pour ce contrôle et celui des emballages.

Nous avons vu que des organismes d'achats de produits pharmaceutiques demandaient encore la livraison de leurs huiles officinales en fûts de bois. Nous ne saurions trop nous élever contre cette pratique. Ces fûts, malgré toutes les précautions prises dans leur nettoyage, ne peuvent pas être parfaitement propres. Le bois, malgré les enduits de silicate de soude, se laisse pénétrer par l'huile ; de l'extérieur, il se laisse pénétrer par l'eau, d'où des souillures surtout aux joints entre les douves, à peu près impossible à rendre étanches dans le cas de l'huile.

En nous plaçant seulement au point de vue de la pureté de l'huile officinale, nous sommes d'avis de proscrire d'une façon catégorique l'usage du fût en bois comme emballage.

On utilise d'ailleurs de plus en plus les fûts de tôle noire et les fûts de tôle galvanisée. Pour les petites livraisons, on se sert de bidons de fer-blanc.

Ces emballages, à notre avis, sont suffisants pour assurer le transport et la conservation de l'huile officinale. Mais un soin tout particulier doit présider, non seulement à leur fabrication, mais encore à leur nettoyage et à l'inspection rigoureuse qui doit en être faite avant le remplissage.

Les fûts de tôle noire sont constitués par des feuilles d'acier Martin qui sont agrafées ou soudées électriquement. La tôle passe préalablement dans des brosses de fer mécaniques, de façon que l'oxyde de fer (calamine), qui se forme toujours au moment

du laminage de la feuille, soit détaché. La tôle est ensuite enduite, sur toute sa surface, d'huile blanche pour éviter la rouille entre le moment où le fût est terminé et celui où il est rempli.

A l'agrafage, on dispose, entre les deux tôles, une couche de matière spéciale d'étanchéité. Différents produits sont utilisés dans ce but : silicate de soude, éthers cellulosiques, caséine, etc. Pour éviter tout contact de ces matières avec l'huile, l'agrafage se fait à l'extérieur du fût. On place les orifices du fût de telle façon qu'il puisse se vidanger complètement.

Pour les fûts de tôles galvanisées, on emploie des tôles parfaitement propres ; les bains de galvanisation sont écumés fréquemment afin d'éliminer les impuretés au fur et à mesure et éviter ainsi qu'elles n'adhèrent plus ou moins à la surface du fût. Ces fûts aussi sont agrafés extérieurement.

La raffinerie, en recevant ces emballages, les examine minutieusement et rejette comme impropres tous ceux qui décèlent une odeur et ceux qui révèlent, à l'examen intérieur à la lampe, des taches de rouille pour les fûts de tôle noire ou des taches blanchâtres d'oxydation, pour les fûts galvanisés.

Pour les bidons, des précautions semblables sont prises.

Pour les fûts galvanisés, habituellement consignés, un examen minutieux doit être pratiqué. Si le pharmacien s'est servi provisoirement de l'emballage pour contenir d'autres produits, — ce qui arrive

assez fréquemment — les fûts sont également déclassés. Chacun sait qu'il est presque impossible de faire disparaître totalement certaines odeurs de produits aromatiques : éther, chloroforme, créosote, etc.

Les bidons, de dimensions diverses, ne servent qu'une fois et ne sont jamais repris par la raffinerie.

L'expérience des raffineurs sur l'origine des réclamations de la clientèle montre l'importance pratique de ces opérations.

Nous avons eu ailleurs (1) l'occasion d'attirer l'attention des pharmaciens sur l'importance de la question emballage et conservation des eaux aromatiques. Pour rester neutres à tout examen organoleptique les huiles exigent autant de soins, même davantage, étant donnée la façon dont elles se souillent de certaines odeurs, par simple voisinage.

II) DÉTERMINATION DES CONSTANTES PHYSIQUES

DENSITÉ. — Elle est mesurée à la balance aréothermique ou au densimètre. Les deux essais sont également pratiqués, mais nous donnons notre préférence à la balance. La température doit être aussi voisine que possible de 15° C. Signalons, à ce propos, que la viscosité de l'huile amène un retard

(1) *F. Grégoire* : Étude physico-chimique et physiologique des eaux distillées aromatiques. *Le François*, Edit., Paris, 1930.

considérable dans la transmission de la chaleur. Il y a lieu, par conséquent, de ne déterminer cette caractéristique que sur une huile ayant séjourné, ainsi que la balance et ses accessoires, plusieurs heures dans une pièce à température constante. Sans cette précaution il peut y avoir échauffement ou refroidissement d'un anneau d'huile immédiatement en contact avec le récipient.

Si l'on utilise un thermomètre suspendu le long de la paroi, la différence de température indiquée avec celle de la masse centrale de l'huile peut être de 3 ou 4° ; or le plongeur pénètre dans cette masse centrale et le calcul de la densité peut se trouver faussé.

Ces précautions qui sont habituelles aux mesures de densité ont une importance plus grande lorsqu'il s'agit de liquides visqueux, puisque les mouvements de connexion ne peuvent pas s'établir.

Dans la pratique, on ne mesure pas la densité exactement à 15° C. On utilise un coefficient de correction qui est de $\pm 0,00065$ par degré.

VISCOSITÉ. — On distingue la viscosité absolue et la viscosité relative.

Viscosité absolue. — Nous rappelons que la viscosité ou frottement intérieur d'un fluide représente le frottement du fluide contre lui-même. Cette caractéristique intervient toutes les fois qu'on provoque dans un liquide une perturbation mécanique

déplaçant les couches liquides en zones parallèles avec des vitesses faibles ; tel est, par exemple, l'écoulement lent et uniforme d'un liquide dans un tube capillaire.

L'influence de la température est très importante.

La viscosité absolue repose sur la loi de Poiseuille. Différents appareils ont été proposés qui donnent satisfaction. Un des plus utilisés est l'appareil de Baume.

Viscosité relative. — La viscosité relative se mesure par le rapport des durées d'écoulement de quantités déterminées de l'huile et d'un liquide type, s'effectuant par un tube de faible diamètre, à une température donnée.

Un des facteurs de l'essai les plus importants est la température.

La viscosité relative est déterminée par différents viscosimètres. Les plus utilisés sont :

En France, le viscosimètre de Engler et l'ixomètre de Barbey ;

En Allemagne, le viscosimètre de Engler ;

En Angleterre, le viscosimètre de Redwood ;

En Amérique, le viscosimètre de Saybolt (A. S. T. M.).

Les appareils de Engler, Redwood et Saybolt reposent sur le même principe : mesure du temps que mettent des quantités déterminées de liquide à s'écouler naturellement à travers un orifice de dimensions déterminées. La façon d'exprimer le

résultat est différente et nous y reviendrons à propos de chacun des viscosimètres.

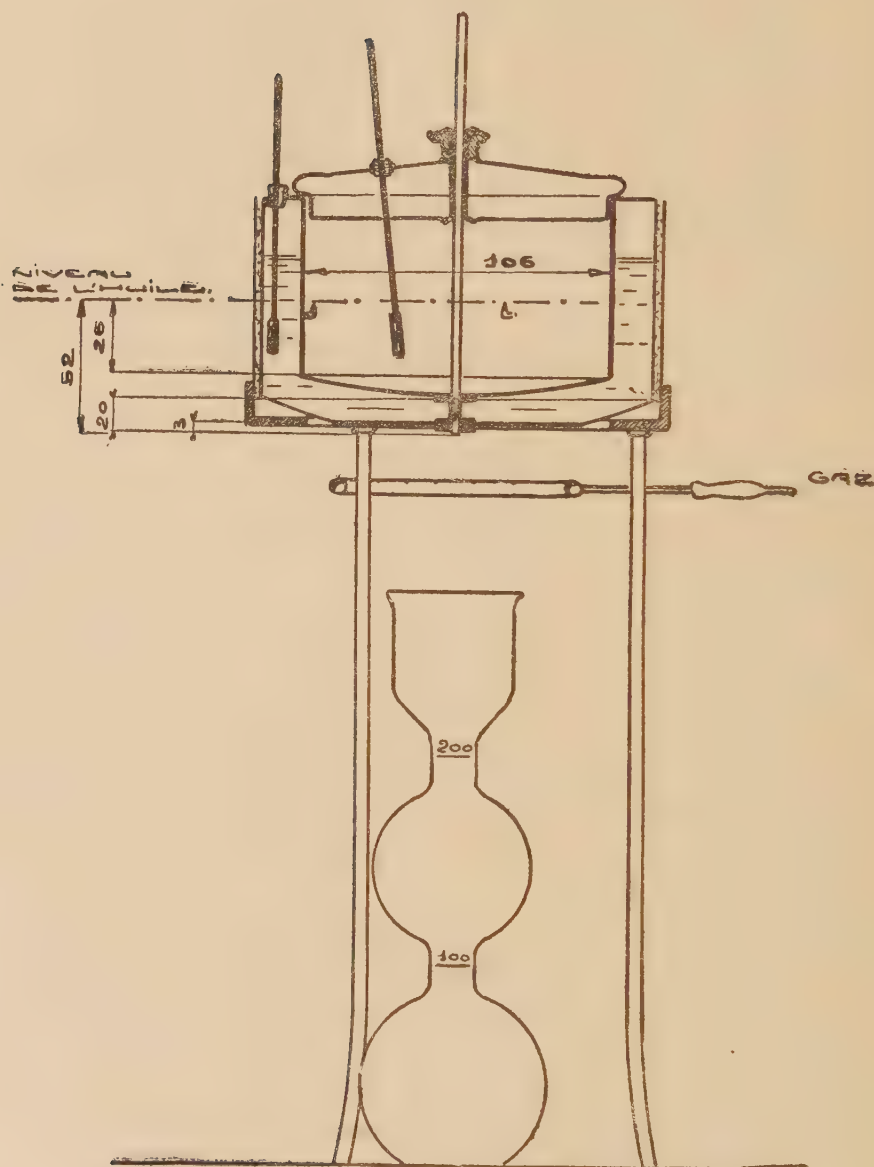
Viscosimètre d'Engler. — Il est constitué par une cuve cylindrique de 106 millimètres de diamètre, en laiton doré intérieurement. Cette cuve porte à la partie inférieure, un canal en platine de 20 millimètres de long avec, comme diamètre supérieur, 2 mm. 9 et, comme diamètre inférieur, 2 mm. 8. Ce canal peut être obturé au moyen d'un pointeau en bois. Un modèle plus récent comporte l'obturation par une boule munie d'une tige ; on évite ainsi l'usure relative de la partie supérieure du canal : c'est là un point capital. Sur les parois du cylindre se trouvent trois pointes de métal qui indiquent le niveau de remplissage.

La cuve est fermée par un couvercle à double paroi percé de 2 orifices, l'un en son centre pour le pointeau, l'autre pour le thermomètre.

Cette cuve est entourée d'un bain d'eau ou d'huile muni d'un thermomètre. Au-dessous, se trouve une rampe à gaz.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le facteur principal de la viscosité étant la température, on voit de quelle façon la constance de la température a été assurée dans le viscosimètre Engler. Quelquefois on adapte un chauffage électrique avec rhéostat de réglage qui permet des déterminations en série.

On commence par remplir le viscosimètre avec l'huile à essayer jusqu'à ce que le liquide recouvre

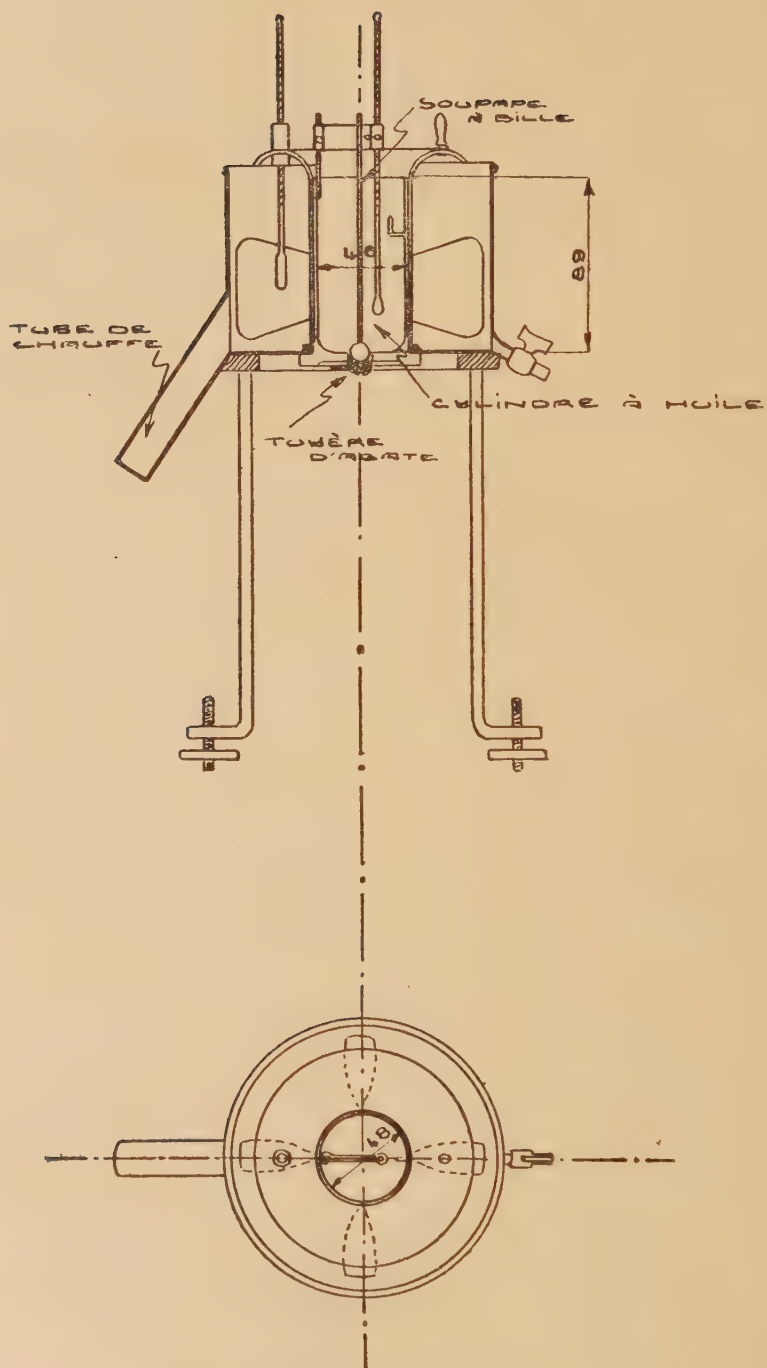


VISCOSIMÈTRE D'ENGLER

juste les 3 pointes. On porte le bain-marie à la température de l'expérience que l'on maintient. On agite de temps à autre l'huile de la cuve centrale en faisant tourner le couvercle autour du pointeau ; l'extrémité du thermomètre qui plonge dans l'huile produit ainsi une agitation qui est suffisante pour uniformiser la température au sein de l'huile. Lorsque la température d'essai est obtenue, on ajuste le niveau, on attend environ cinq minutes pour s'assurer de la constance de la température, puis on découvre l'orifice inférieur en soulevant le pointeau, en même temps qu'on déclanche le mouvement d'un compteur de secondes. L'huile est reçue dans un ballon portant un trait de repère au chiffre 200 (200 cc.). On arrête le chronomètre juste à l'instant où l'huile atteint ce trait de jauge.

Le temps d'écoulement exprimé en secondes, divisé par le temps d'écoulement d'une même quantité d'eau distillée, à la température de 20° (constante de l'appareil qui doit être comprise entre 50 et 52 secondes), donne un nombre qu'on pousse jusqu'à 2 décimales et qui exprime la *viscosité Engler* de l'huile, à la température de l'essai.

Si l'on dispose d'une plus faible quantité d'huile, on peut ne recueillir que 100, 50, 40, 25, 20 et 10 cc., en utilisant des ballons jaugés correspondants. Dans ce cas, pour évaluer la viscosité correspondante, on fait usage de coefficients de correction connus, mais qui, à nos mesures, se sont montrés légèrement forts.



VISCOSIMÈTRE DE REDWOOD

Viscosimètre de Redwood. — Le cylindre, en cuivre argenté, contenant l'huile, n'a que 48 millimètres de diamètre ; il porte à la partie inférieure un plateau d'agate creusé d'une cuvette et percé d'un conduit central. Ce conduit peut être obturé par une bille d'acier placée à l'extrémité d'une tige.

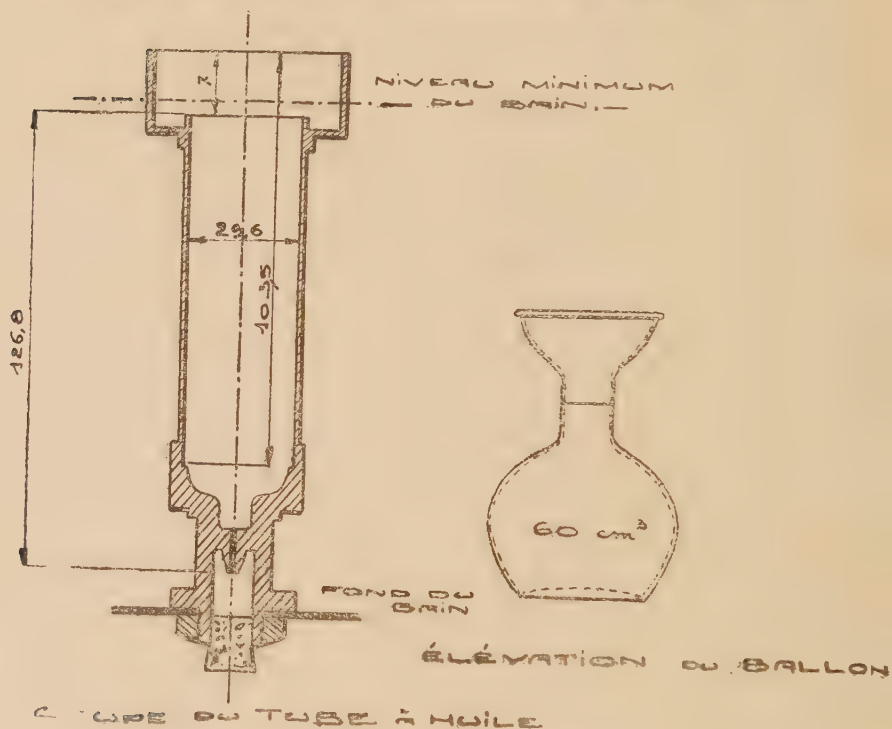
Ce cylindre est disposé dans un bain-marie chauffé latéralement, dont le contenu peut être agité par des ailettes que l'on fait mouvoir à la main, en donnant un mouvement de va et vient à leur support. Un thermomètre est disposé dans le bain-marie, un autre dans le cylindre central.

L'huile étant placée dans le cylindre central jusqu'à ce qu'elle affleure l'extrémité de la pointe du niveau de remplissage, on porte le bain à la température de l'expérience en agitant de temps à autre.

Lorsque la température de l'huile du cylindre central est obtenue, on attend 5 minutes, puis on découvre l'orifice en soulevant la bille et on déclanche en même temps le mouvement d'un chronomètre. On reçoit l'huile dans un ballon portant un trait de repère à 50 cc., jusqu'à ce que le ménisque inférieur de l'huile affleure ce trait. A ce moment, on arrête le chronographe : le temps en secondes indiqué par le chronomètre exprime la *viscosité Redwood*, à la température de l'expérience.

L'étalonnage du *Redwood* est assuré par le National Physical Laboratory de Teddington.

Viscosimètre de Saybolt. — Il est constitué par un tube en laiton cylindrique de 29 mm. 6 de diamètre et d'une forme spéciale, représentée sur la figure. A sa partie supérieure se trouve une galerie ; à la



VISCOSIMÈTRE DE SAYBOLT

partie inférieure se trouve un conduit de 1 mm. 75 de diamètre, puis une partie cylindrique qu'on obture au moyen d'un bouchon de liège. Dans cet appareil il n'y a pas de pointeau.

Comme dans les viscosimètres précédents ce tube

est placé dans un bain-marie chauffé au moyen d'une rampe. Le couvercle du bain-marie est traversé par deux thermomètres opposés, à cause du grand volume du bain. Pour agiter on imprime un mouvement de va et vient au couvercle qui, à cet effet, est muni de deux poignées.

On emplit d'huile le tube jusqu'à ce qu'il déborde dans sa partie évasée supérieure. La température étant atteinte, on retire à la pipette la quantité d'huile dépassant le bord supérieur du tube à huile. On enlève brusquement le bouchon et, en même temps, on déclanche le chronographe ; l'huile s'écoule dans un ballon portant un trait de repère à 60 cc.

Lorsque le ménisque inférieur de l'huile atteint le trait de repère, on arrête le chronographe.

Le nombre de secondes d'écoulement donne la valeur de la *viscosité Saybolt* à la température de l'essai.

Ixomètre de Barbey. — Cet appareil détermine la *fluidité* c'est-à-dire l'inverse de la viscosité, à une température donnée, par la mesure du nombre de centimètres cubes d'huile qui s'écoulent de l'appareil pendant une heure. L'huile à essayer circule dans un faible espace annulaire calibré, sous une pression constante. On se rapproche ainsi des conditions du régime de Poiseuille.

Pratiquement, l'essai ne dure que dix minutes et on recueille l'huile qui s'écoule dans un récipient de verre gradué en $1/6$ de cm^3 .

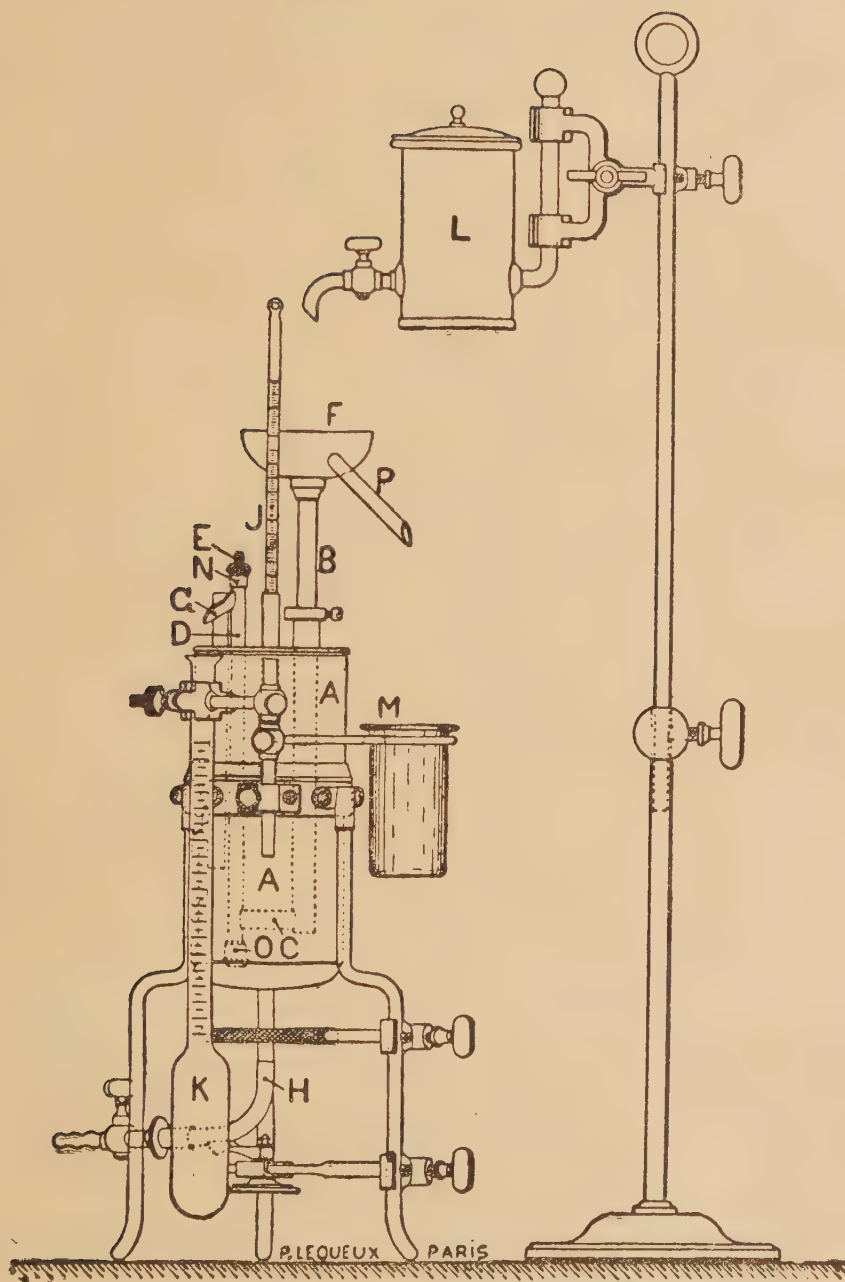
L'appareil comporte :

Un tube vertical B en laiton d'assez gros diamètre, surmonté d'un entonnoir F, lui-même muni d'un trop-plein P. Ce tube, à sa partie inférieure, débouche dans un tube aplati horizontal qui, à son tour, débouche dans un tube vertical D, de plus petit diamètre. Ce petit tube est obturé, aux deux extrémités, à sa partie inférieure, par un bouchon de laiton vissé portant sur sa face supérieure un siège conique ; à sa partie supérieure, par un bouchon portant en son centre un orifice de 4 millimètres de diamètre.

Le diamètre intérieur de ce tube vertical D est rigoureusement calibré à 5 millimètres. A la partie supérieure se trouve un orifice latéral d'un diamètre suffisant muni d'une goulotte G pour l'écoulement de l'huile. Une tige d'acier de diamètre rigoureusement calibré à 4 millimètres peut pénétrer par l'orifice central du bouchon supérieur et sa pointe conique centre la tige en s'appuyant sur le siège du bouchon inférieur, réalisant ainsi *un faible espace annulaire* sur toute la longueur du tube vertical D.

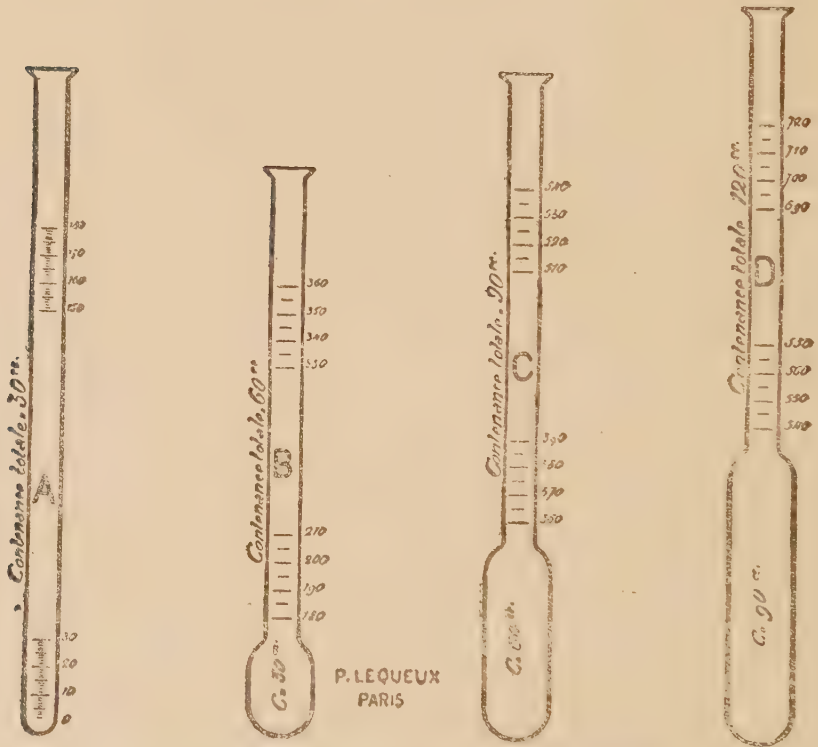
C'est la partie importante de l'appareil ; d'ailleurs l'ensemble de ces tubes et entonnoir, soudés au couvercle du bain, constitue la *tête de l'exomètre*.

La température de l'essai est obtenue au moyen d'un bain d'eau ou d'huile chauffé par une rampe à gaz placée au-dessous du bain ; l'ensemble précédemment décrit est disposé dans le bain. L'huile



Ixomètre BARBEY

qui s'écoule est recueillie dans un récipient gradué en verre (voir croquis) de dimensions variables, suivant la fluidité de l'huile. L'appareil est com-



Tubes gradués pour l'ixomètre BARBEY

plété par un réservoir d'huile muni d'un robinet de vidange L placé au-dessus de lui.

Le réservoir d'huile L étant rempli d'huile à essayer, on porte l'huile à une température voisine de celle de l'expérience.

La tête de l'ixomètre parfaitement nettoyée intérieurement et la tige d'acier étant enlevée, on emplit les tubes avec de l'huile à essayer, en inclinant l'ensemble et versant doucement, de façon à éviter l'entraînement des bulles d'air. On place le tout dans le bain. On fait alors tomber goutte à goutte l'huile du réservoir L dans l'entonnoir F, jusqu'à ce que l'huile commence à s'écouler par le déversoir G. On ferme le robinet du réservoir L. On introduit alors la tige d'acier calibrée dans le tube D. Le point délicat est de la mettre exactement en place, sans exercer d'effort qui risquerait de la fausser. Elle porte un repère que l'on doit placer juste en face du repère du bouchon. On amène le bain à la température de l'essai. On rétablit le courant d'huile en ouvrant le robinet du réservoir L et on règle le débit de telle façon que le trop-plein de l'entonnoir fonctionne faiblement. Lorsque le régime température et débit est constant depuis 10 minutes on dispose vivement sous le déversoir G le tube gradué en verre, en déclenchant le mouvement d'un chronomètre. On recueille l'huile qui s'écoule pendant 10 minutes. On maintient les conditions de température et de débit du trop-plein pendant toute la durée de l'essai.

A la fin de l'essai on enlève la tête de l'ixomètre. On plonge le tube de verre contenant l'huile recueillie, dans le bain, pendant 5 minutes, puis on en lit le nombre de centimètres cubes. Ce nombre est le *degré de fluidité de l'huile* à la température de l'expérience.

Le réglage de l'appareil se fait chez le constructeur, en utilisant l'huile de colza (huile de viscosité moyenne) à 35° C, la fluidité de l'huile de colza doit être égale à 100.

Dans la pratique des laboratoires, on règle cet appareil en se servant d'une gamme de 2 ou 3 types d'huiles minérales, de fluidités connues et différentes entr'elles.

Critique. — Cet appareil qui, théoriquement évite les inconvénients des viscosimètres précédents :

Ecoulement du liquide sous une charge constamment variable ;

Canal d'écoulement trop gros pour suivre le régime de Poiseuille,

ne donne pas, dans la pratique, des résultats bien constants. Il n'a été utilisé que par les grandes Administrations de l'Etat (Marine, Chemins de Fer, Santé Militaire, etc.). La Marine vient d'ailleurs de le remplacer par le viscosimètre d'Ubbelohde.

Les difficultés proviennent de ce qu'il est malaisé :

a) de conserver la tige d'acier sans déformation ;

b) de la bien centrer ;

c) de réaliser la constance du régime thermique et du débit.

Nous pensons que le mot « fluidité » est employé dans le cas des mesures à l'ixomètre Barbey, pour marquer les différences considérables dans la construction de l'appareil, le mode opératoire et l'expres-

sion des résultats par rapport aux viscosimètres précédents.

VISCOSITÉ ABSOLUE. *Viscosimètre de Baume.*

Principe de la détermination. — On mesure le temps nécessaire à l'écoulement d'un volume déterminé de l'huile dans un tube capillaire, à une température bien définie (Régime de Poiseuille).

Appareillage. — L'appareil se compose essentiellement :

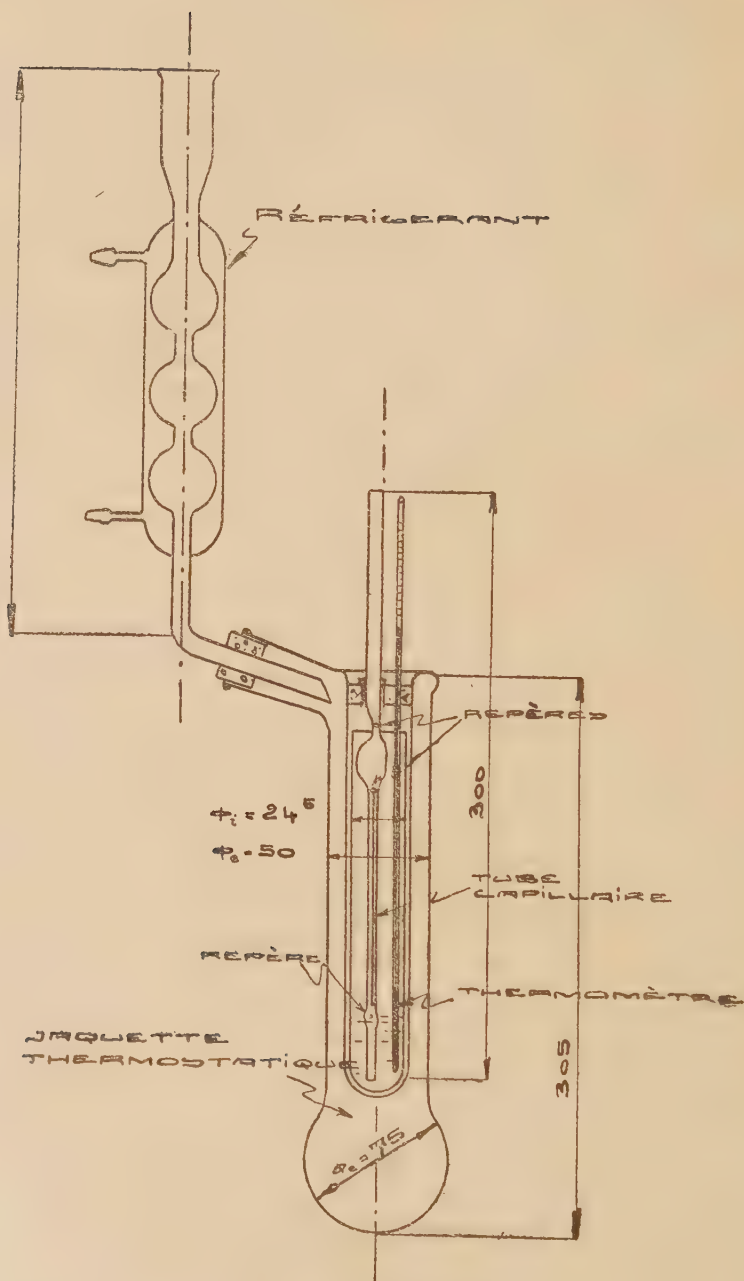
1^o d'une jaquette thermostatique munie d'un réfrigérant pour la condensation des vapeurs du liquide utilisé à l'ébullition pour réaliser la température constante désirée.

2^o d'un tube à essai de gros diamètre destiné à recevoir l'huile à essayer, que l'on place dans l'enceinte thermostatique.

3^o D'un tube viscosimétrique de forme spéciale (une petite ampoule terminée par un tube capillaire) qui pénètre dans le tube à essai. Ce tube viscosimétrique est maintenu parfaitement vertical, grâce à un bouchon qui est d'ailleurs percé d'un autre trou pour le passage d'un thermomètre de précision au 1/10 de degré.

Ce tube viscosimétrique comporte trois repères :

Un repère inférieur « a », qui marque le niveau de l'huile dans le tube à essai ; deux repères « b » et « c », qui délimitent la capacité de l'ampoule



VISCOSIMÈTRE DE BAUME

du tube viscosimétrique ; cette capacité détermine le volume de l'huile dont on mesure la durée d'écoulement.

Mode opératoire. — On place dans le thermostat une certaine quantité (150 cc. environ) d'un liquide pur, à point d'ébullition fixe (éther, benzène, eau, etc.) suivant la température désirée.

Dans le tube à essai on introduit un certain volume d'huile (environ 5 cc.). On dispose ce tube dans l'enceinte thermostatique et l'on met en place le bouchon portant le tube viscosimétrique et le thermomètre. L'extrémité inférieure du tube et le réservoir à mercure du thermomètre doivent plonger dans l'huile.

On fait alors bouillir le liquide du thermostat et l'on observe la température de l'huile. Quand la température devient fixe on soulève ou on enfonce le tube viscosimétrique, de façon à faire affleurer le niveau de l'huile au repère inférieur « a », dont nous avons parlé précédemment.

On procède alors à la détermination. Pour cela, on aspire, au moyen d'un tube de caoutchouc, l'huile dans l'ampoule du tube viscosimétrique et l'on mesure le temps d'écoulement de l'huile entre les deux repères supérieurs « b » et « c ».

Deux déterminations successives doivent coïncider à $1/5$ de seconde près.

La *viscosité absolue* s'exprime en poises : La *poise* est la viscosité d'un liquide opposant une résistance

d'une dyne au glissement, dans son propre plan, d'une surface plane de 1 cm² de surface, à une vitesse de 1 cm/seconde, par rapport à une surface plane parallèle distante de 1 cm.

Dans la détermination des caractéristiques limites d'une huile, il y aurait avantage à exprimer la viscosité absolue en unités cinématiques. La *viscosité absolue cinématique* est en effet le rapport de la viscosité absolue dynamique à sa masse spécifique ; elle s'exprime généralement par le symbole η_s . L'unité en système C. G. S. est le stoke. Le *stoke* est la viscosité cinématique d'un liquide possédant une masse spécifique de 1 gr. par centimètre cube et une viscosité absolue de une poise.

L'unité de viscosité cinématique étant indépendante de la densité, il est inutile de connaître cette caractéristique pour fixer les viscosités limites.

On peut d'ailleurs passer aisément de la viscosité cinématique à la viscosité dynamique par la formule :

$$\eta_{10} = \eta_s d_{10}.$$

Calculs. La viscosité absolue N en poises est donnée par la formule :

$$N = K. d. t.$$

K est une constante du tube viscosimétrique, constante dépendant du diamètre du capillaire ; d est la densité de l'huile à la *température de la mesure*.

Pour évaluer la densité à la température de la mesure, le procédé suivant est assez simple. Quand

la mesure est terminée, on retire le bouchon portant le tube viscosimétrique et le thermomètre, on retire également le tube à essai et l'on remplit l'enceinte thermostatique avec l'huile essayée. On continue à faire bouillir le liquide, de façon à porter cette masse d'huile à la température à laquelle on a déterminé la viscosité. On peut ensuite prendre la densité avec un bon densimètre de précision ou mieux utiliser la balance aréothermique de Mohr convenablement disposée.

Critique de la méthode. — Un inconvénient de cette méthode est qu'il est très difficile d'effectuer une détermination à une température donnée. Si, en effet; on fait un essai avec l'éther sulfurique bouillant à $36^{\circ},5$, il n'est pas rare de ne pouvoir porter l'huile qu'à 32° C (L'écart de température dépend de la température ambiante).

La solution qui consiste à préparer des liquides à points d'ébullition variables par des mélanges convenables ne peut être utilisée, car, lors de l'ébullition, on a une véritable distillation fractionnée et les températures varient d'une zone à l'autre du thermostat.

L'appareil de Baume trouve réellement son emploi dans le tracé de *courbes de viscosité* qui permettent d'obtenir la viscosité du liquide considéré, à une certaine température par une simple interpolation.

Une cause d'erreur dans la mesure de la viscosité par ce mode opératoire réside dans ce que l'on appelle *l'erreur de drainage*. Cette cause d'erreur provient de



COURBES DE VISCOSITÉ

ce que, en faisant la mesure en vidant la capacité du tube viscosimétrique préalablement rempli de liquide, une quantité souvent notable de liquide adhère aux parois de la capacité, quantité qui ne passe pas le capillaire. Cette retenue de liquide correspond à une véritable diminution de la capacité. C'est une cause d'erreur que l'on peut annuler à notre avis en utilisant une série de tubes viscosimétriques de constantes K croissantes. Si, pour une huile très visqueuse, on utilise un tube de constante K assez élevée, l'erreur de drainage est négligeable.

C'est en partie pour remédier à cette erreur de drainage que l'Association Française de Normalisation (A. F. N. O. R.) a préconisé une modification de l'appareil de Baume, sous le nom de viscosimètres U. F.

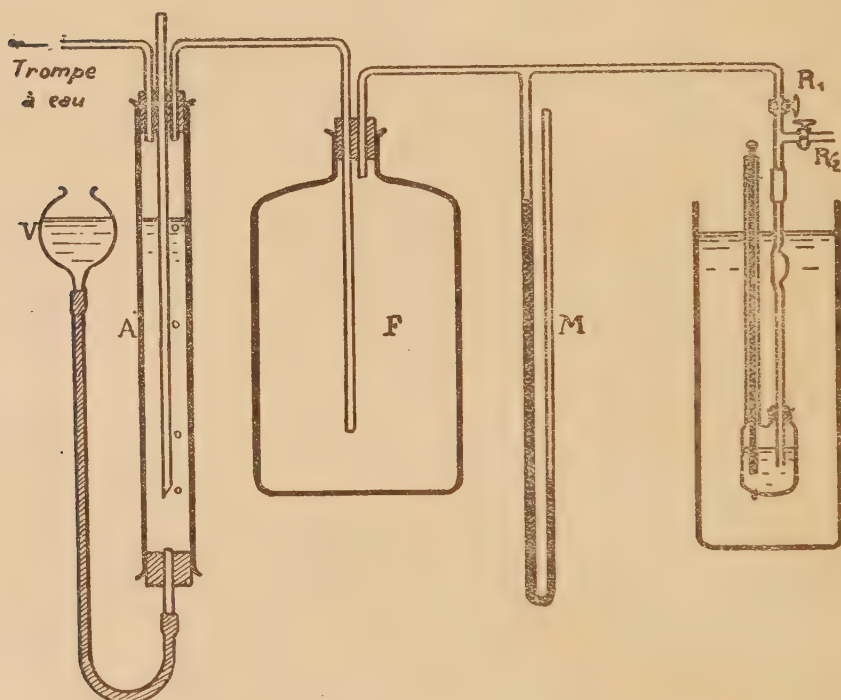
Viscosimètre U. F. — Le principe de cet appareil est le même ; il comporte quelques modifications dans sa réalisation.

1^o La jaquette thermostatique est remplacée par un grand bécber contenant un liquide convenable (eau, huile) chauffé directement au moyen d'un réchaud électrique ou à gaz et muni d'un agitateur.

2^o L'huile est dans un récipient de forme spéciale, d'une capacité de 20 cc environ, placé directement dans le liquide du bain thermostatique et maintenu au moyen d'un anneau support.

(1) Le viscosimètre U. F. proposé par la Commission de l'Association française de Normalisation n'est pas encore adopté officiellement.

3^o La mesure se fait à l'aspiration et non sous l'effet de la pesanteur. Ceci nécessite un dispositif permettant de réaliser une dépression constante et connue (50 cc d'eau). La dépression est obtenue au



VISCOSIMÈTRE U. F.

moyen d'une trompe à eau. Le réglage de la dépression se fait en utilisant un tube de Mariotte.

Le mode opératoire est sensiblement le même que celui de l'appareil de Baume, à cette différence près que l'on travaille par aspiration du liquide dans le

tube viscosimétrique et que l'on évite ainsi l'erreur de drainage.

Calculs. La viscosité absolue du liquide étudié est donnée par la formule :

$$N = K(H - hd)t \text{ poises}$$

dans laquelle :

K = constante du capillaire à l'aspiration donnée par l'étalonnage ;

t = temps en secondes, exigé pour le remplissage;

H = dépression constante ;

h = contre-pression moyenne du liquide (donnée par l'étalonnage) ;

d = densité du liquide à la température de la mesure.

L'emploi de cette méthode a des avantages : elle permet d'opérer à une température bien définie et elle supprime totalement l'erreur de drainage. Par contre, la mesure à l'aspiration qui implique une dépression constante complique le mode opératoire. De plus la détermination de la contre-pression h est une opération délicate.

Un inconvénient réside également dans la difficulté que l'on a à réaliser une fermeture étanche du bouchon qui porte le tube viscosimétrique et qui est plongé directement au sein du liquide thermostatique. Notons que cet inconvénient n'existe ni dans le viscosimètre absolu réalisé par *Vogel Ossag*, qui porte précisément au joint entre le tube viscosimétrique et

le récipient à huile un presse étoupe étanche, ni dans le viscosimètre de *Ubbelohde-Holde*, tel qu'il est décrit dans le traité du Docteur Holde, « Huiles et graisses minérales, végétales et animales », (traduction française, 6^e édition, page 13). Cet appareil mesure la viscosité absolue en faisant monter l'huile dans une des branches du tube capillaire en U au moyen d'une pression d'air bien déterminée appliquée sur l'autre branche.

POINT ÉCLAIR OU POINT D'INFLAMMABILITÉ

C'est la température à laquelle une huile chauffée émet des vapeurs inflammables.

On distingue l'inflammabilité en *vase clos* (Appareil Luchaire, appareil Pensky-Martens) et l'inflammabilité en *vase ouvert* (Appareil Cleveland et Appareil Marcusson).

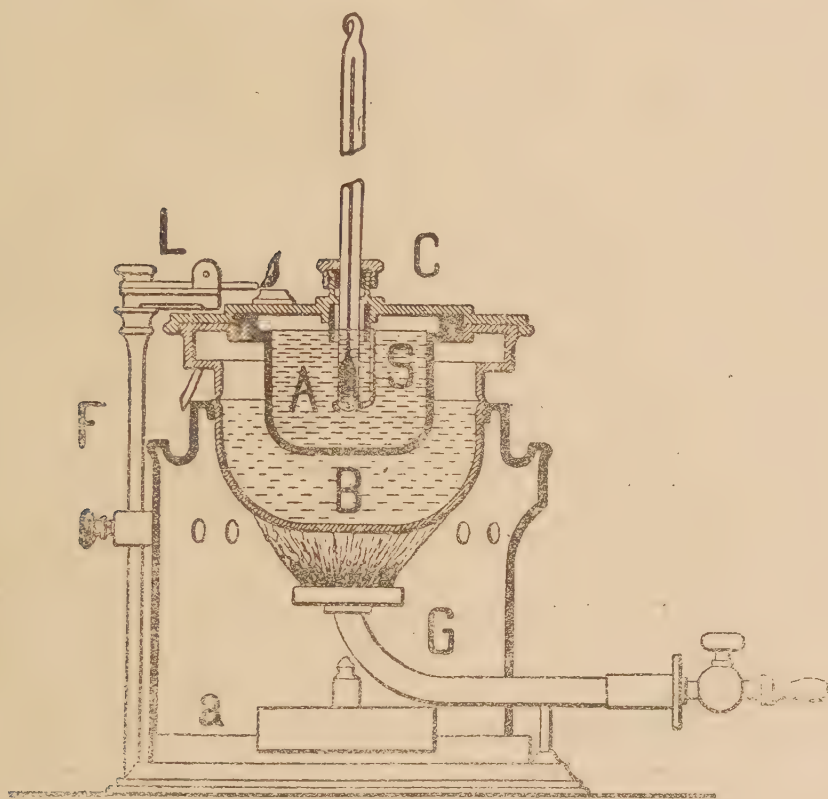
En règle générale, la première caractéristique est exprimée par un chiffre inférieur à la seconde de 5 à 20° C.

En France, l'appareil officiel est le Luchaire. Il se compose de : Une cuve A, en cuivre, chauffée par un bain B d'huile de colza. Le tout porte un couvercle percé d'un orifice en son centre, pour le passage du thermomètre, et de deux trous d'aération, de chaque côté.

L'huile est chauffée doucement, de telle façon que la température s'élève de 2 à 3° par minute (important), de 5 en 5° d'abord, puis de 3 en 3° ; on

approche à intervalles fréquents une petite flamme de l'un des trous d'aération.

A une certaine température il se produit une petite



Appareil LUCHAIRE

explosion en présentant ainsi la flamme. On voit en même temps une petite flamme bleue fugitive sortir du trou. On lit la température sur le thermomètre : c'est le *point d'inflammabilité Luchaire*.

On a critiqué cet appareil pour les raisons suivantes

1) La quantité d'huile nécessaire est assez forte (130 cc).

2) Le bain d'huile de colza se modifie par chauffage prolongé, l'huile devient épaisse et se décompose.

(3) Une partie de l'huile peut être surchauffée sur le fond et émettre prématurément des vapeurs inflammables.

L'appareil *Pensky-Martens*, en usage aux États-Unis et dans les laboratoires pétroliers français, obvie à ces inconvénients :

1) La quantité d'huile nécessaire est *plus faible* (65 cm³) ;

2) La cuve est chauffée par une masse de fonte :

3) Les surchauffes locales sont évitées par un brassage de l'huile pendant le chauffage, au moyen d'un agitateur à ailettes que l'opérateur fait fonctionner à vitesse constante.

4) Le dispositif d'allumage des vapeurs est mieux combiné.

Dans les appareils ouverts (Marcusson, Cleveland) utilisés en Allemagne et en Amérique, on chauffe l'huile par l'intermédiaire soit d'une plaque de bronze, soit d'un bain de sable, dans un récipient à l'air libre ; en présentant une flamme à intervalle régulier de température on arrive au point d'inflammabilité visible, comme indiqué précédemment.

SOLUBILITÉS

On sait que les meilleurs dissolvants des produits pétrolifères sont les hydrocarbures, l'éther et le chloroforme. Plusieurs Codex l'indiquent. Le Codex français mentionne en outre, le sulfure de carbone, l'acétate d'amylo, l'alcool amylo et il signale la faible solubilité dans les alcools méthylo et éthylo.

Pratiquement il n'y a pas lieu de vérifier au laboratoire la solubilité des produits raffinés car elle diffère peu entr'eux et même avec les produits incomplètement raffinés.

Ce n'est donc pas un critère de raffinage ni même de pureté.

POINT DE TROUBLE

On distingue deux essais :

a) l'essai de l'impidité à 0°C ;

b) le point de trouble.

a) On vérifie la *limpidité* à 0° de la façon suivante :

Un tube à essais de 30 mm. de diamètre, contenant de l'huile, est laissé pendant 12 heures dans de la glace pilée. Au bout de ce temps, on pourra annoncer « clair à 0° », ou « trouble à 0° ».

On n'obtiendrait que des résultats incertains si l'on se contentait d'un essai rapide; l'huile, visqueuse, demande à uniformiser sa température lentement et

longtemps, afin de laisser cristalliser peu à peu la paraffine.

b) Pour évaluer le *point de trouble*, l'humidité doit être éliminée et les huiles visqueuses ne doivent pas être à une température de départ plus élevée que celle du laboratoire.

On emplit le tube d'huile claire jusqu'à 3 cm. de hauteur, on le ferme à l'aide d'un bouchon traversé par un thermomètre dont le bout touche le fond. On place le tube dans la jaquette qui se trouve dans le bain réfrigérant (alcool + neige carbonique). Ce dernier doit avoir une température de 9 à 17° plus basse que le point de trouble de l'huile.

On observe sur le thermomètre l'abaissement lent de la température de l'huile et, à chaque intervalle de 1°, on retire le tube de l'appareil en évitant de le secouer ; on examine rapidement la limpidité de l'huile et on replace le tube. Cette opération ne doit pas prendre plus de trois secondes.

Au moment où le fond de l'huile devient opaque, sur une hauteur de 3 mm, 5 à 5 mm, on note la température : c'est le *point de trouble*.

POINT DE CONGÉLATION

Même dispositif que pour le point de trouble, mais le thermomètre ne touche pas le fond et le niveau de l'huile doit être 3 mm. environ plus haut que le commencement de la partie capillaire du thermomètre.

La température du bain réfrigérant doit être entre 9 et 17° au-dessous du point de congélation de l'huile.

A chaque intervalle de 2°,5, à 3°, on retire doucement le tube de la jaquette et on l'incline suffisamment pour voir si l'huile autour du thermomètre reste encore fluide. Aussi longtemps qu'elle est dans cet état, on remet l'éprouvette à sa place pour la refroidir davantage. Cet examen ne doit durer que trois secondes.

Aussitôt que l'huile, autour du thermomètre, cesse d'être fluide, on tient l'éprouvette dans une position horizontale pendant 5 secondes et on l'observe avec attention. Si elle reste immobile c'est le *point de congélation* c'est-à-dire la plus basse température où l'huile cesse d'être fluide.

Le *point de décongélation* est la température à laquelle l'huile recommence à couler lorsque le tube est maintenu retourné .

ÉVAPORATION

On a remarqué qu'une huile incolore et inodore, chauffée au bain-marie, dans une capsule, reprend, lorsqu'elle n'a pas été soigneusement raffinée, une odeur de pétrole qu'elle conservera la plupart du temps. Ceci est très important pour les huiles destinée par exemple, à graisser les moules de biscuiterie ou à lustrer les cafés.

D'où l'essai au bain-marie.

VOLATILISATION

Il ne doit pas y avoir de cendres. Seuls les savons naphténiqnes, mal éliminés après raffinage, pourraient en laisser.

B) Contrôle chimique

NEUTRALITÉ

La première qualité d'une huile est d'être neutre. Deux acidités sont à considérer :

l'acidité minérale,

l'acidité organique.

L'*acidité minérale* peut provenir d'une saturation incomplète de l'acide sulfurique par la soude. L'*acidité organique* peut provenir de la même cause (acides sulfoniques) mais également du vieillissement (oxydation).

L'huile peut exceptionnellement être alcaline. Cette *alcalinité* ne peut être apportée que par l'hydrolyse des sels organiques (savons de raffinage) pouvant se trouver en solution ou en suspension dans l'huile.

Comme l'acidité minérale peut se trouver en même temps que des sels alcalins organiques, il y a lieu de mesurer l'acidité en milieu non hydrolysant (alcool à 95°) et de déterminer qualitativement, en milieu aqueux, si on peut déceler une alcalinité.

Dans ce but, les essais suivants peuvent être faits :

On agite énergiquement l'huile pendant quelques minutes avec de l'eau distillée bouillante et on vérifie au papier de tournesol bleu qu'elle n'a pas pris d'acidité. Une épreuve au tournesol rouge indiquerait l'alcali libre, mais ce cas est rare (savons).

L'alcool à 95°, à l'ébullition, s'empare de l'acidité minérale libre, la seule vraiment possible et à vérifier.

Essai à l'acide sulfurique. — C'est le meilleur criterium du raffinage, puisqu'il le poursuit, donnant des composés sulfonés et d'autres, d'aspect goudronneux (oxydation et polymérisation). On procède à cet essai soit à froid, soit à *chaud*.

Essai à froid. — On place dans un tube à essais un poids ou un volume déterminé d'huile auquel on ajoute de l'acide sulfurique, volume à volume, ou deux fois le poids de l'huile.

On agite vigoureusement et on laisse en contact pendant un temps assez long, en général une heure.

La caractéristique de l'essai à froid est donc le temps de contact.

La concentration de l'acide varie de 95 à 98 % SO^4H^1 .

Essai à chaud. — On met dans un tube à essais l'acide puis l'huile dans les mêmes rapports que pour l'essai à froid. On agite vigoureusement et place le tube dans un bain-marie bouillant ; on renouvelle l'agitation vigoureuse de temps à autre. Le chauff-

fage du tube se poursuit pendant généralement 10 minutes.

L'acide utilisé a une concentration qui va de 94 à 97 %.

Dans les deux essais on examine ensuite l'huile et l'acide. L'huile ne doit pas avoir changé sensiblement de couleur, elle ne doit pas être trouble. L'acide se colore toujours légèrement et sa teinte est appréciée. Cette teinte va du jaune clair à l'ambre.

Nous avons nous-même constaté que cet essai est réellement un critérium. En prenant en effet une huile officinale du commerce dont l'essai à l'acide donnait comme résultat une coloration brune, nous avons fait plusieurs traitements à l'oléum à 20 % à froid, avec agitations vigoureuses et prolongées. Cette huile traitée ensuite à la soude et décolorée à la terre donnait à l'essai à l'acide un résultat satisfaisant : la coloration de l'acide n'était plus que jaune pâle.

Signalons maintenant que ces essais à l'acide doivent être effectués en prenant de très grandes précautions. Les tubes à essais doivent être parfaitement propres.

Il y a lieu d'examiner de très près les produits dont on se sert. On doit en particulier faire attention à ce que l'huile versée n'ait entraîné aucune particule de poussière (souvent menus fragments de bouchons). L'acide doit être titré immédiatement avant emploi : on pratique avec avantage un dosage titrimétrique au carbonate de soude pur, en utilisant pour la mesure de la quantité d'acide la méthode à l'ampoule.

Cet essai est si délicat que nous préconisons qu'il soit effectué en triple exemplaire. Le résultat ne devra être adopté que si les concentrations obtenues sont identiques ou très voisines.

Nous avons noté ci-dessus que les acides sulfuriques utilisés avaient un titre allant de 93 à 98 % en SO^3H^2 . *L'influence du titre de l'acide est énorme.* Le résultat obtenu avec de l'acide à 94 % est totalement différent de celui qu'on obtient avec un acide à 98 %. Telle huile officinale qui, à froid ou à chaud, donne un résultat satisfaisant avec de l'acide à 94 %, donnera par contre, à froid ou à chaud, une coloration beaucoup plus foncée pouvant atteindre le rouge-brun foncé avec de l'acide à 98 %. *D'où la nécessité de titrer très exactement l'acide.*

L'acide du Codex français a un titre de 98 %. Mentionnons ici la difficulté que l'on a à se procurer un tel acide. Si l'on obtient le titre, la coloration de l'acide est plus ou moins jaune (acide pur bouilli), tandis que les acides blancs n'ont le plus souvent que le titre de 94 % en SO^4H^2 (titre fixé par le Congrès de Chimie 1922).

Etant donnée cette variation de la coloration en fonction du titre de l'acide, nous estimons que les indications de : jaune-paille, ambre pâle, ambre, fixées par les Pharmacopées sont des indications insuffisamment précises et prêtant à confusion dans la pratique.

Nous reviendrons plus tard sur l'évaluation de

cette coloration que nous avons vu effectuée pratiquement avec le colorimètre Lovibond.

VÉRIFICATION DE L'ABSENCE DE CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

Le traitement sulfurique fait soigneusement les a tous éliminés. L'essai au brome est toujours négatif. Il n'offre donc aucun intérêt et on ne le pratique pas dans les laboratoires de contrôle des raffineries.

VÉRIFICATION DE L'ABSENCE DE PRODUITS SULFURÉS

Ces impuretés sulfureuses sont à éliminer totalement par le raffinage sulfurique. D'ailleurs l'abondance du pourcentage en soufre fait rejeter certains pétroles comme impropres à la fabrication d'huiles médicinales ; leur purification serait trop difficile, donc onéreuse.

Le *Formulaire* des Hôpitaux militaires indique la méthode au plombite généralement suivie : « Préparez une solution alcaline de soude caustique au 1/5 saturée de litharge. Deux gouttes de cette solution limpide sont mélangées avec 4 cm³ d'huile de paraffine et 2 cm³ d'alcool absolu (on peut employer l'alcool à 95°). Chauffez cette mixture vers 70° pendant 10 minutes et laissez refroidir : il ne doit pas y avoir de coloration. »

Pour une trace de composés sulfurés, il se forme

une pellicule brunâtre à la surface de séparation ;
la réaction est positive avec des traces de soufre.

VÉRIFICATION DE L'ABSENCE D'ARSENIC

L'arsenic ne pourrait provenir que de l'acide
sulfurique ; or celui-ci est vérifié.

SPÉCIFICATIONS DES DIFFÉRENTES PHARMACOPÉES POUR LES HUILES DE VASELINE

En une série de tableaux, nous croyons utile de confronter les différentes spécifications de quelques Pharmacopées.

Nous nous référerons à eux lorsque nous donnerons les conclusions de ce travail.

La date de leur publication a permis à certains de tenir compte des progrès de l'industrie du raffinage et d'inscrire des prescriptions judicieuses dans la définition de l'huile officinale et l'énoncé des essais.

Codex français 1908	Formulaire hôpitaux militaires	Assistance publique	Codex anglais
Origine	Pétroles du Caucase : portions 335-440°.	—	Mélanges d'hydrocarbures liquides provenant du pétrole.
Obtention.	Traitement à SO^4H^2 et NaOH.	—	—
Propriétés organo- leptiques	—	Incolore, neutre.	Transparent et sans cou- leur, presque sans odeur et sans goût.
Fluorescence	—	Sans fluorescence.	Sans reflet à la lumière du jour.
Viscosité	Consistance oléagi- neuse.	—	Redwood à 37°8 : ≥ 260 sec.
Densité.....	0,875	—	0,880 à 0,895
Solubilités	—	—	Soluble éther et chloro- forme.
Volatilisation	Pas d'odeur âcre, pas de résidu.	—	—
Limpidité.....	—	—	Clair après 4 H. à 0°.
Neutralité	Ebullition et agita- tion avec l'eau.	—	3 cc. huile + 10 cc. alcool 90° ; ébullition neutre au tournesol.
Essai à l'acide sul- furique	1 p. SO^4H^2 officinal 98 %, contact : faible coloration jaune.	2 p. SO^4H^2 95 %, contact une heure à 10 minutes ; agitation toutes les 2 minutes. Coloration ma- ximium : brun pâle.	1 p. SO^4H^2 96 % ; B. M. 10 minutes ; agitation toutes les 2 minutes. Coloration ma- ximium : brun pâle.
Absence de carbu- res éthyléniques	Essai au brome.	—	2 gouttes solution alcaline de plombite de soude au
Absence de com- posés sulfurés..	—	—	1/5 + 4 cc. huile + 2 cc. al- cool absolu 10 minutes à 70° : pas de coloration.

	Codex américain	Codex allemand	Codex autrichien
Origine.	Mélanges d'hydrocarbures liquides provenant du pétrole.	Obtenu des résidus de la distillation des pétroles ; ébullition $\geq 360^\circ$.	Partie de l'hydrocarbure du pétrole qui bout à une température supérieure à 360° .
Obtention	—	—	—
Propriétés organoleptiques	Incolore, transparente, ni odeur ni goût.	Clair, incolore, sans odeur et sans goût.	Sans couleur, clair, sans goût, ni odeur.
Fluorescence	Exempt ou presque de fluorescence.	Non fluorescent.	—
Viscosité	2 qualités : lourde, viscosité cinématique $\geq 0,381$ à 100°F (186 Saybolt) ; Légère, viscosité cinématique $\leq 0,370$ à 100°F (180 Saybolt). 25° : 0,828 à 0,905. 15° : 0,834 à 0,912	Liquide huileux.	Liquide huileux.
Densité	Énumérées.	0,881.	$\geq 0,860$.
Solubilités	Chauffage : odeur de pétrole doit être très légère.	Miscible éther et chloroforme.	—
Volatilisation	A 0° : seulement opalescente.	—	—
Limpidité	—	« Froid : petites quantités de produits solides ».	—
Neutralité	1 volume acide sulfurique 94 % ; B. M. 10 minutes, agitation toutes les 30 secondes ; coloration maximum : ambre pâle.	1/2 partie acide sulfurique ; B. M. sans indication de temps. Coloration maximum brun pâle	1 volume alcool ; B. M. pas d'acidité. 1 volume acide sulfurique, 10 minutes B. M., coloration : marron légère.
Absence de carbures éthy- léniques.	—	—	—
Absence de composés sul- furés	—	—	—
Essais spéciaux.	2 gouttes solution alcaline de plombite de soude au $1/5 + 4$ cc. huile + 2 cc. alcool absolu ; 10 minutes à 70° : pas de coloration	Matières organiques : 10 gr. + 10 gouttes solution permanganate, 5 minutes au bain-marie, pas de décoloration. Ébullition avec eau : pas de trouble par nitrate d'argent ou nitrate de baryum. Saponifiable et résines : par ébullition en milieu sodique, puis neutralisation et refroidissement : dépôt. Nitronaphthaline : extraction à l'alcool et évaporation.	—

	Codex Suisse	Codex Belge	Codex Italien	Codex Roumain
Origine	Matière grasse obtenue des résidus de la rectification du pétrole Ébullition > 350°.	Provient de la distillation des hydrocarbures du pétrole. Ébullition ≥ 360°.	On l'obtient des résidus de la distillation du pétrole. Ébullition ≥ 360°.	—
Obtention	—	—	—	—
Propriétés organoleptiques	Clair, incolore, sans goût ni odeur.	Clair, incolore, sans goût ni odeur.	Incolore, inodore, sans goût.	—
Fluorescence	Sans fluorescence.	Sans reflet.	Sans reflet.	—
Viscosité	Huileux.	Huileux.	Huileux.	—
Densité	0,880 à 0,885.	0,880 à 885.	0,875 à 0,890.	0,875 à 0,890.
Solubilités	—	—	—	—
Volatilisation	—	Volatilisation sans résidu.	—	—
Limpidité	—	—	—	—
Neutralité	Agitation avec alcool : pas d'acidité au tournesol.	Virage à la phénolphtaléine par une goutte de soude décinormale. Alcool chauffé à 70° avec agitation : aucune action sur papier de tournesol.	Alcool à 90° à l'ébullition : pas de réaction acide.	1 volume alcool, ébullition : pas d'acidité.
Essai à l'acide sulfurique	—	Une partie acide sulfurique concentré et pur 10 minutes au B. M. bouillant avec agitation toutes les 2 minutes : coloration au plus : jaunepaille.	Un volume acide sulfurique concentré, 10 minutes au B. M. avec agitations fréquentes ; coloration au plus brunâtre.	Un volume acide sulfurique, 10 minutes au B.M. : Maximum faiblement brun.
Absence de carbures éthyléniques.	—	—	—	—
Absence de composés sulfurés	—	—	—	—
Essais spéciaux ..	1° Agitation 1 minute avec eau chaude : rien par nitrate d'argent et nitrate de baryum. 2° Chauffage de 10 gr. avec 10 gouttes de solution permanganique : pas de décoloration après 3 minutes.	—	—	—

EXAMEN DES DIVERSES HUILES PHARMACEUTIQUES

Nous nous sommes procuré des échantillons nombreux des huiles qui sont vendues à la Pharmacie, en France et à l'Étranger.

Nous voulions savoir si les spécifications plus rigoureuses contenues dans certaines Pharmacopées étaient réellement respectées dans les produits ainsi fournis.

Nous avons été amenés à déterminer un ensemble de caractéristiques dont quelques-unes n'ont qu'un intérêt relatif pour la Pharmacie, mais qui nous ont permis de vérifier la provenance qui nous avait été indiquée.

Dans les tableaux qui suivent figurent également les caractéristiques d'huiles blanches qui ne sont pas officinales. Nous avons voulu montrer ainsi les différences existant entre ces qualités : nous aurons l'occasion de discuter l'emploi des produits à faible viscosité.

Dans ces analyses nous avons utilisé strictement les appareils et les modes opératoires qui sont indi-

qués à propos de chaque essai — résumés d'ailleurs brièvement dans le chapitre précédent.

Il nous a fallu faire un choix pour certains essais chimiques parmi ceux décrits dans les Pharmacopées, en particulier l'essai à l'acide, pour lequel nous avons cru bon de prendre celui de la British Pharmacopeia (B. P.) qui, amenant une coloration plus intense de l'acide, différencie mieux les qualités.

Nous avons évalué ces colorations d'acide au moyen du colorimètre Lovibond et nous donnerons plus loin le détail de la technique.

Toutefois, aussi souvent que nous avons pu obtenir des échantillons en quantité suffisante, nous avons fait en même temps l'essai à l'acide du Codex. Pour certains même, nous avons, pour comparaison, effectué l'acid-test de l'United States Pharmacopeia.

Il en a été de même pour certains essais physiques comme l'inflammabilité où, dans certains cas, nous avons indiqué les résultats suivants deux ou trois méthodes (LUCHAIRE, PENSKY-MARTENS, MARCUSSE) et pour d'autres seulement l'une d'entre elles. Cela permettra de mieux établir une comparaison entre les différents types analysés.

HUILE PROVENANT D'UNE RAFFINERIE BELGE.

	Huile médicinale	Huile médicinale	Huile médicinale	Huile médicinale	Huile médicinale	Huile médicinale	Huile médicinale	Huile médicinale	Huile médicinale
	885	875	865	880	885 spéciale	885 renforcée	890	890	890
Densité à 15°C	685,5	874,6	872	880,8	865,3	887,7	892,1		
Viscosités:									
Engler à 20°C	28,47	9,68	8	17,60	4,74	-	-		
50°C	5,09	2,60	2,35	3,60	1,88	5,24	5,58		
100°C	1,62	-	-	1,40	-	1,65	1,68		
Redwood à 60°F	-	397	332	675	185	-	-		
70°F	800	280	240	471	138	850	958		
100°F	285	121	107	186	72	299	331		
140°F	104	60	56	78	46	109	116		
Saybolt à 100°F	339	142	125	219	85	345	390		
130°F	157	82	77	109	57	164	179		
210°F	54	42	41	46	37	56	56		
Viscosité absolue,	73	29	26	46	16	76	80		
(centipoises à 37°C)									
Inflammabilités:									
Pensky-Martens	202	172	164	184	168	202	300		
Marcusson (1)	216/242	186/214	174/204	192/222	156/186	212/246	213/245		
Point de trouble	- 5°	-13/-14°	-15°	- 8°	-14°	- 5°	-		
Point de congélation	-14°	fluide à -20°	fluide à -20°	fluide à -20°	fluide à -20°	-14°	-13°		
Essai à l'acide, coloration Lovibond	Conforme 10 L	Conforme 10 L	Conforme 10 L	Conforme 10 L	Conforme 10 L	Conforme 10 L	Conforme 10 L		

(1) Le premier chiffre indique l'inflammabilité; le deuxième, la combustion.

Huiles médicinales provenant d'une autre raffinerie belge

Densité à 15°C	893,6	885,1
Viscosité Engler à 50°C	4,3	4,5
» Redwood à 100°F..	236 sec.	250 sec.
» Saybolt à 100°F...	275 »	295 »
» absolue à 37°8C (en centistokes)	56	59
Point de trouble	— 1°C	— 8°C
Point de congélation	— 31°C	— 20°C
Essai à 0°C	clair	clair
Essai à l'acide	18/19 Lov.	9/10 Lov.
Reflét	néant	néant
Goût	néant	néant
Odeur	néant	néant

Huiles médicinales provenant d'une raffinerie allemande

	Paraff. Liquide 890/95	Paraff. Liquide 880/85	Paraff. Liquide 885	Paraff. Liquide 888	Paraff. Liquide 860/65
Densité à 15°C	895,7	881,9	885,6	891,3	865,4
Visc. Engler à 20°C..	25	18,20	27,40	19,70	4,55
Visc. Engler à 50°C..	5,06	3,90	5	4	1,77
Visc. Redwood à 100F	258	203	283	210	69,71
Visc. Saybolt à 100°F.	300	237	332	246	79
Visc. absolue à 37°8,C (en centistokes)...	70	49	63	50	15
Point de congélation.	— 31°C	— 20°C	— 20°C	— 24°C	— 50°C
Essai à 0°C	clair	clair	clair	clair	clair
Essai à l'acide	18 Lov.	10 Lov.	11/12 L.	18 Lov.	20/21 L.
Reflét	néant	néant	néant	néant	néant
Goût	—	—	—	—	—
Odeur	—	—	—	—	—

Huile médicinale provenant d'une autre raffinerie allemande

Densité à 15°C	872,8
Viscosité Engler à 20°C.....	7,16
» » à 50°C.....	2,32
» Redwood à 70°F	213 sec.
» » à 100°F	97 »
» Saybolt à 100°F	113 »
» absolue à 37°8C (en centistokes) ...	26
Point de congélation	— 37°C
Point de trouble	— 25°C
Essai à 0°C	clair
Essai à l'acide	5 Lov.
Reflet	Néant
Goût	Normal
Odeur	Néant

Huile officinale provenant d'une raffinerie allemande

Densité à 15°C	8706
Viscosité Engler à 20°C.....	6,50
» » à 50°C	2,25
» Redwood à 70°F	189 sec.
» » à 100°F	91 »
» Saybolt à 100°F.....	104 »
» absolue à 37°8 C (en centipoises)	20
Point d'inflammabilité Luchaire	158°C
Point de congélation	— 36°C
Point de trouble	— 19°C
Essai à 0°C	clair
Essai à l'acide	7/8 Lov.
Reflet	néant
Goût ..	Léger
Odeur	Légère

Huiles officinales provenant de raffinerie américaine

	<i>WYROL</i>	<i>ACTO</i>
Densité à 15°C	8661	8688
Viscosité absolue en centipoises à 37°,8 .	47	58
Viscosité Redwood à 100°F	112 sec.	133 sec.
Viscosité Saybolt à 100°F.....	132 »	156 »
Viscosité Engler à 50°C.....	3,72	4,35
Inflammabilité Pensky-Martens ..	176°C	176°C
Point de congélation	— 13°C	— 17°C
Point de trouble	— 5°C	— 15°C
Essai à 0°C	Clair	Clair
Essai à l'acide (U.S.P.)	3	6
Essai à l'acide (B.P.)	3	7
Refllet	Néant	Néant
Goût	Léger	Néant
Odeur	Néant	Néant

Huile médicinale de provenance américaine

Densité à 15°C	883,2
Visc. Engler à 50°C	4
Visc. Redwood à 100°F.....	193/194 sec.
» Saybolt à 100°F.....	225 »
» absolue à 37°8C (en centistokes) ...	50
Point d'inflammabilité Marcusson	193°C
Point de combustion Marcusson	226°C
Point de trouble	— 20°C
Point de congélation	— 28°C
Essai à 0°C	clair
Goût.....	néant
Odeur.....	néant
Refllet.....	néant
Essai à l'acide (U. S. P.)	5 Lov.
Essai du soufre	négatif
Réaction.....	négatif

Echantillon spécial de provenance américaine

Densité à 15°C	0,877
Viscosité Engler à 50°C	5,3
Viscosité Redwood à 100°F.....	338
Viscosité Saybolt.....	395
Viscosité absolue en centipoises à 37°,8	76
Point de trouble	— 3°
Point de congélation	— 16°,5
Essai à 0°.....	Clair
Essai à l'acide (B. P.)	12
Essai à l'acide (Codex français)	Conforme
	3 Lovibond

CONTRÔLES A PRATIQUER SUR LES HUILES MINÉRALES OFFICINALES

A la lumière des faits et pour tirer parti de notre expérience des contrôles, nous allons passer rapidement en revue les méthodes utilisées et fixer celles qu'il nous semble bon de retenir pour les huiles minérales officinales.

COLORATION. — Examen sur fond blanc dans des cuves en verre incolore.

FLUORESCENCE. — Examen sur fond noir dans le même appareil : pas de reflet.

GOÛT. — Goûter au moins une cuillerée à café.

ODEUR. — Absence totale d'odeur à froid. Au bain-marie bouillant, on ne doit déceler aucune odeur de pétrole.

DENSITÉ. — Au point de vue médical, cette caractéristique est secondaire ainsi qu'on peut le

voir par l'analyse de l'échantillon d'huile donnée en dernier lieu.

Le Codex français indique 0,875 environ. La plupart des autres Pharmacopées donnent des limites.

Dans le seul but de fixer les idées nous serions d'avis, après nos examens, d'indiquer :

Densité : 0,830 à 0,920.

VISCOSITÉ. — C'est la caractéristique la plus importante.

Les Codex récemment rédigés (américain, anglais, *Formulaire* des Hôpitaux militaires) l'indiquent. Le *Codex* français 1908 ne parle pas de viscosité.

Si nous rapprochons les indications de viscosité du *Formulaire* des Hôpitaux militaires et celles du *Codex* américain, nous avons les indications :

	Stokes	Poises	Engler à 50°
Codex américain	0,381 à 0,370 à 37°8		3,15 à 3
Formulaire des Hôpitaux militaires		0,29 à 0,60 à 35°	2,6 à 4,2

Pour les usages médicaux exigeant de l'huile ayant une forte viscosité, nous serions d'avis, quant à nous, de fixer une viscosité minimum de

0,295 stokes ou mieux 29,5 centistokes à 50°, soit 4° Engler à 50° C.

Pour tous les autres usages, nous pourrions prendre 29 centistokes à 50° comme viscosité maximum.

Nous fixons les chiffres en viscosité absolue, de manière à rendre ces évaluations indépendantes de l'appareil, pourvu que le régime de Poiseuille soit respecté. Comme la tendance est d'exprimer de plus en plus les viscosités des huiles en viscosité absolue, il serait préférable que dans la rédaction de notre *Codex*, elle soit adoptée.

Pour vérifier divers renseignements qui nous étaient parvenus de différents pays étrangers, nous avons été obligés de nous servir des mêmes appareils, d'où la nécessité d'avoir un viscosimètre de Redwood, un Saybolt, un Engler. Les températures de détermination n'étaient pas les mêmes ; il a fallu que nous respections également ces températures. Alors que, si les viscosités avaient été exprimées en viscosité absolue, cette vérification aurait été faite avec un appareil unique, d'autant plus que l'essai n'est ni plus long, ni plus compliqué.

D'autre part, en jetant un coup d'œil sur l'ensemble des Pharmacopées, il n'est pas possible de voir rapidement quelles sont les limites qui ont été adoptées par les autres *Codex*.

Notre proposition est donc rationnelle :

1° Elle indique des chiffres en valeur absolue et, par conséquent, d'utilisation internationale ;

2^o elle simplifie les comparaisons, et c'est la notation d'avenir.

POINT ÉCLAIR OU POINT D'INFLAMMATION DES VAPEURS. — C'est une caractéristique d'identité pour divers échantillons d'une huile déterminée. Elle n'a qu'un intérêt secondaire en pharmacie et nous ne sommes pas d'avis d'indiquer une température quelconque.

Pratiquement aucune huile officinale comprise dans les limites de viscosité indiquées ci-dessus, n'a un point d'inflammabilité Luchaire inférieur à 150°.

SOLUBILITÉS. — C'est une indication de pure documentation. Nous serions d'avis de la conserver au *Codex*, avec la rédaction actuelle.

Il serait intéressant, à ce titre, que la nouvelle rédaction signalât la solubilité de certaines substances très utilisées en Pharmacie, telles que le camphre, le thymol, le menthol, le goménol, etc.

POINT DE TROUBLE. — Cet essai étant fait très rapidement et la cristallisation de la paraffine ne s'effectuant que très lentement, nous ne serions pas d'avis de retenir cette caractéristique, d'autant plus qu'au point de vue médical, il ne peut être intéressant de savoir qu'une huile se trouble à — 6 ou — 15°.

Pour éviter que les névropathes aient une cer-

taine appréhension à absorber l'huile officinale en partie concrétée et pour obtenir une meilleure présentation du produit, nous serions d'avis que le *Codex* exige une huile *claire* à 0°, température rarement atteinte dans les pharmacies. Le *Codex* devrait alors préciser *l'essai de limpidité* à 0°, tel que nous l'avons décrit précédemment.

Il y a lieu en effet de tenir compte des possibilités des raffineries à fournir le produit exigé par les Pharmacopées. Si nous nous en tenions à l'indication inscrite dans le *Formulaire* des Hôpitaux militaires, suivant laquelle l'huile doit être limpide à — 10°, nous arriverions, dans le cas des huiles visqueuses, à une impossibilité.

Les Hôpitaux militaires peuvent obtenir satisfaction sur ce point seulement avec des huiles de viscosité moyenne. Nous avons d'ailleurs déjà signalé plus haut cette relation entre la viscosité et la limpidité à basse température. Cela est si vrai qu'on doit déparaffiner les huiles visqueuses pour les rendre limpides à 0°.

Une huile visqueuse ne pourrait être filtrée à — 10 ou — 12° à cause de sa consistance.

POINT DE CONGÉLATION ET DE DÉCONGÉLATION.

— Cette détermination n'offre pas d'intérêt.

EVAPORATION ET VOLATILISATION. — Le *Codex* français précise que l'huile doit s'évaporer sans dégager de vapeurs âcres et sans laisser de résidu.

En Pharmacie, ses emplois ne nécessitant pas un chauffage à température élevée, mais seulement au bain-marie, nous serions d'avis de laisser l'indication actuelle, en la complétant de la façon suivante :
« L'huile chauffée une heure, au bain-marie, ne doit prendre ni odeur ni goût de pétrole. »

NEUTRALITÉ. — *L'huile doit être absolument neutre.* Les Pharmacopées préconisent le traitement de l'huile à l'eau ou à l'alcool et l'emploi de phénol-phtaléine ou de tournesol.

Si on examine les différents pH de virage des indicateurs usuels, nous constatons que :

Le tournesol vire au rouge à $pH = 4,5$; au bleu à $pH = 8,3$;

L'héliantine vire à l'orangé à $pH = 3,1$; au jaune à $pH = 4,4$.

Phénolphtaléine est incolore à $pH = 8,3$; au rouge à $pH = 10,00$.

Tous ces indicateurs manquent de précision car leur virage est loin de se faire à la neutralité ($pH = 7$).

Nous proposons l'emploi du bleu de Bromothymol. (sulfone phtaléine du dibromothymol). C'est un indicateur qui est jaune à $pH = 6,0$ et vire au bleu pour $pH = 7,6$. Entre ces deux pH existe une teinte intermédiaire verte qui correspond environ à $pH = 6,5$, voisin de la neutralité.

Le mode opératoire à suivre est le suivant :

1^o *Préparation de l'indicateur.* — Faire une solution à 0,04 % de bleu de bromothymol dans l'alcool

éthylrique à 95°. La solution obtenue est acide. Neutraliser alors au moyen de soude N/100 jusqu'à coloration verte. Le virage est très net.

2° *Essai au bleu de bromothymol.* — Dans une fiole, on place 50 cc. d'eau distillée et 50 cc. d'huile. On porte à l'ébullition, on laisse refroidir, on sépare au moyen d'un décanteur et on recueille l'eau dans une éprouvette de 50 cc. A côté, on place une éprouvette identique contenant une quantité d'eau distillée égale à celle recueillie dans l'essai. On verse dans chacune le même nombre de gouttes de la solution de bleu de bromothymol et on agite : si l'huile était neutre, les deux teintes sont identiques.

Signalons, pour être complets, qu'on peut faire l'essai suivant pour déterminer si l'huile officinale ne contient pas d'impuretés provenant du raffinage.

Cet essai est basé sur la diminution de la *tension interfaciale* huile-eau amenée par les savons de raffinage. L'huile pure a une tension interfaciale huile-eau prise avec la balance de Lecomte du Nouÿ toujours voisine de 40 dynes.

Si l'huile renferme de très petites quantités de sulfonates alcalins, ou d'acides organiques libres, sulfoniques ou produits par oxydation, la tension superficielle est abaissée considérablement et peut même, dans des cas limites, être voisine de 0.

ESSAI A L'ACIDE SULFURIQUE. — *C'est l'essai par excellence de la pureté d'une huile.* Remarquons, en effet, qu'il figure dans presque tous les *Codex*

et, en particulier, prend une place importante dans les Pharmacopées de rédaction récente.

Nous avons vu précédemment que l'action de l'acide sulfurique jouait un rôle primordial dans la préparation des huiles et qu'il permettait d'éliminer non seulement toutes les impuretés des huiles minérales, telles que : asphaltes en suspension, mais encore des composés organiques réactionnels (composés non saturés, aromatiques, sulfurés, azotés, oxygénés).

L'acide sulfurique en contact avec toute impureté organique va l'attaquer. Il se produit une carbonisation qui a comme conséquence une coloration de l'huile.

L'importance de cet examen est accrue du fait que, dans l'esprit des médecins et des pharmaciens, quand l'huile minérale est dite rigoureusement neutre, cela veut dire non seulement qu'elle est sans acidité ni alcalinité, mais que ses constituants *sont inertes chimiquement parlant*.

On conçoit donc que l'essai à l'acide sulfurique soit considéré par tous comme un *criterium de pureté*.

Cette épreuve est particulièrement délicate. Nous avons cru nécessaire d'entreprendre des séries d'essais de façon à la simplifier si possible et à attirer l'attention sur des points importants :

1^o Contrôle du réactif (acide sulfurique).

2^o Mode opératoire et appréciation du résultat (coloration).

1^o Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, on utilise de l'acide sulfurique à concentrations élevées, soit à la température ambiante, soit au bain-marie bouillant.

En ce qui concerne le titre de l'acide, signalons en passant qu'une refonte de l'article « Acide sulfurique officinal » est indispensable.

Le Codex de 1908 dit en effet que la densité de l'acide soit être de 1,842 à + 15°C, qu'il doit contenir 98 centièmes d'acide sulfurique (SO^4H^2). Or, il n'y a pas de correspondance entre cette densité et ce titre (Cf. M. F. Richard, Journal de Pharmacie et de Chimie, 1926, 2^e partie, 8^e série, tome 4, p. 11).

Nous sommes d'avis que l'indication de la densité ne devrait pas être faite, mais que la concentration seule soit spécifiée.

Nous retenons donc du Codex de 1908 que l'acide officinal est à la concentration d'au moins 98 % SO^4H^2 .

Notons que l'acide commercial 66° B^e titre de 92 à 94 %.

L'acide titrant 98-99 % est vendu avec cette indication ou sous la dénomination d'acide monohydraté.

L'acide sulfurique pur, type Congrès de Chimie 1922, titre 94 % SO^4H^2 .

Signalons également que des acides sulfuriques purs et incolores nous ont été livrés qui contenaient des traces de produits nitreux.

L'acide sulfurique fera donc l'objet d'un essai préalable rigoureux et les deux points principaux à

vérifier sont le titre exact et l'absence de produits nitreux.

La conservation nécessite des précautions contre l'humidité empruntée à l'atmosphère (répartition en petits flacons parfaitement bouchés).

2^o *Mode opératoire et appréciation du résultat.* — Précédemment nous avons vu les conditions de température et de pureté nécessaires.

Faisons l'examen critique des résultats.

Les Pharmacopées parlent d'une « coloration de l'acide qui ne doit pas être plus foncée que le jaune-paille ou l'ambre, ou le jaune ; teinte maximum ambrée, ou brun pâle, ou marron légère, ou brunâtre ».

Cette imprécision enlève de son exactitude à la méthode de contrôle.

En nous maintenant dans ces termes, la coloration n'aurait que peu de variations.

Nous avons examiné systématiquement la coloration que prend l'acide suivant son titre sur des échantillons de pureté connue et, en utilisant le colorimètre Lovibond, nous sommes arrivés à très bien différencier ces échantillons d'huile.

L'utilisation du colorimètre est très pratique, mais la difficulté pour décrire cette comparaison de couleurs dans un Codex ne nous a pas échappée. Aussi avons-nous cherché :

a) à préciser la coloration au moyen de solutions colorées minérales ou organiques ;

b) à améliorer l'appréciation du résultat en partant d'un autre point de vue.

a) Nous avons tenté d'employer des solutions à très faible concentration de chromate neutre de potassium et de bichromate de potassium (vérification admise par les laboratoires du Ministère des Finances ou des Douanes américaines pour la coloration normale des huiles). Le bichromate a dû être éliminé du fait de sa sensibilité à la lumière ; il ne correspond d'ailleurs pas aux nuances à réaliser. Pour cette dernière raison, le chromate neutre a dû être également écarté.

Nous n'avons pas été plus heureux avec le nitroprussiate de soude, envisagé par une Commission pour l'élaboration du Codex anglais, ni avec une solution aqueuse d'iode dans l'iodure de potassium.

Prendre comme standard une matière colorante semble bien aventureux car les colorants sont difficilement obtenus purs et les conditions de préparations interviennent sur la profondeur des nuances. Cet inconvénient apparaît surtout pour les bruns qui nous seraient ici nécessaires et dont les formules volumineuses rendent plus difficile l'obtention à l'état pur.

Cette difficulté s'accroît du fait des faibles concentrations à mettre en œuvre.

Enfin les gammes ainsi réalisées ne sont pas en concordance constante.

b) Partant d'un point de vue différent, nous avons tenté de mettre sur pied un essai à l'acide *qui ne donnerait pas de coloration avec une huile pure* et en don-

nerait une bien nette avec une huile blanche de qualité *non médicinale*, en faisant varier également les autres conditions (temps de contact, température, agitation).

	Essai à froid		
	Titre de l'acide	Huile < 20° Lovibond (12° Lov.)	Huile > 20° Lovibond (35° Lov.)
1/2 h. de contact, agitation toutes les 5 minutes.	98 %	Color. Jaune brun	Jaune brun
1 h. de contact, agitation toutes les 5 minutes.	98 %	Jaune brun	Jaune brun
	96 %	Jaune clair	Jaune
	95 %	Jaune très clair	Jaune
	94 %	Jaune très clair	Jaune
	90 %	Aucune coloration	Aucune coloration

Essai à chaud. — Conditions de l'essai Codex anglais, mais avec divers titres d'acide.

Titre de l'acide	Huile 12° Lovibond	Huile 20° Lovibond	Huile 32° Lovibond
98 %	Jaune clair	Jaune brun foncé	Rouge brun
97 %	Jaune clair	Jaune brun foncé	Rouge brun
96 %	Jaune paille foncé	Jaune brun	Jaune brun très foncé
95 %	Jaune paille clair	Jaune brun clair	Jaune brun foncé
94 %	Jaune paille clair	Jaune paille foncé	Jaune foncé
93 %	Jaune paille clair	Jaune paille clair	Jaune
92 %	Jaune paille très clair	Jaune paille très clair	Jaune paille très clair

Ayant obtenu des colorations pour chacun des 3 types d'huiles considérées, nous avons ensuite augmenté le titre de l'acide jusqu'à 100 %, en diminuant le temps de contact et nous avons opéré de la façon suivante :

On place dans 3 tubes à essais 2 cc d'acide et, dans chacun, 2 cc des trois huiles à essayer. On agite énergiquement 5 secondes, à froid, et on porte une minute au bain-marie bouillant. Au bout de ce temps, l'huile 12° Lovibond ne donne pas de coloration sensible ; l'huile 20° Lovibond donne une franche coloration jaune brun et l'huile 35° Lovibond, brun foncé.

Cette méthode est, comme les précédentes, sujette à critique.

Il y aurait une grande difficulté à obtenir et à conserver de l'acide à 100 % SO^4H^2 et, de plus, on ne peut pas dire que l'huile la plus raffinée ne donne absolument pas de teinte et le problème n'est pas résolu.

Nos tentatives pour amener une discrimination absolument nette, sans avoir à chercher une interprétation de couleurs ayant été stériles, nous ne voyons plus que la possibilité de comparaison avec une échelle fixe constituée par des verres spéciaux dont la combinaison des teintes permettra de réaliser l'identité de nuance.

L'œil ne peut évaluer que la similitude de teintes ; elle est réalisée ici par la combinaison des verres colorés des séries 50 et 52 du Colorimètre de Lovi-

bond. La série 50 est composée de 5 verres plus ou moins bruns, numérotés de 1 à 5 ; la série 52 comporte 16 verres plus ou moins jaunes, numérotés de 1 à 16. Le résultat peut s'exprimer en totalisant les chiffres portés sur chaque verre, sans tenir compte de la série.

Afin d'éviter l'inconvénient, pour chaque pharmacien, de posséder un appareil assez coûteux, *nous préconisons qu'une huile officinale acceptable limite soit prise comme type* que chacun pourrait se procurer auprès de l'organisme qualifié, par exemple l'Office National de Contrôle des médicaments.

De cette façon tous les inconvénients soulevés pour l'évaluation de la teinte prise par l'acide qui a réagi sur l'huile seraient évités. Il suffirait au pharmacien de placer dans un tube à essais le type, dans un deuxième tube à essais l'huile à essayer, puis, dans chacun des tubes, le même volume d'un acide sulfurique concentré.

Après réaction, la coloration prise par l'acide avec l'huile à essayer devrait présenter au plus la coloration de l'acide correspondant à l'huile type.

Notre proposition *évite le titrage exact de l'acide* puisqu'il y a *simple comparaison*.

Quant à l'approvisionnement en huile type il pourrait facilement être reconstitué puisque le Laboratoire officiel distributeur aurait à sa disposition une base fixe de comparaison, réalisée par la combinaison de verres colorés.

L'appareil Lovibond lui-même n'est pas indis-

pensable. Il suffirait d'établir un comparateur constitué par une boîte percée de deux trous sur l'une de ses parois, devant lesquels on disposerait, d'une part, une cuve à faces parallèles d'épaisseur fixée et, de l'autre, la combinaison des verres colorés. L'observateur placerait l'œil devant un troisième trou percé sur la face opposée de la boîte. On aurait ainsi un appareil suffisant et peu coûteux.

On peut se procurer la série des verres Lovibond 50 et 52, mais on peut très bien concevoir l'élaboration d'une échelle de verres colorés dont les nuances seraient désormais prises comme standard. Les verres ont l'avantage essentiel de fixer d'une façon *immuable* la coloration visible par transparence.

Des essais à l'acide que nous avons faits sur différents types d'huiles du commerce nous ont donné des résultats fort différents, en opérant comme nous l'indiquerons ultérieurement dans notre proposition de rédaction du Codex.

Ainsi, nous avons obtenu avec un échantillon 30° Lovibond, avec un deuxième échantillon 11-12° Lovibond, avec un troisième échantillon (type de l'huile acceptée par l'Assistance Publique) 15° Lovibond. Nous nous étions assurés au préalable que ces trois échantillons satisfaisaient aux conditions de l'essai à l'acide du Codex 1908.

Nous proposons donc la limite de 20° Lovibond, qui, à notre avis, tient compte des exigences de pureté au point de vue officinal et donne par ailleurs aux fabri-

cants de ces huiles une marge suffisante pour leur fourniture.

A titre documentaire, disons que les marchés pharmaceutiques anglais et américains ont fixé la limite de 15° et 20° Lovibond.

En rapprochant les *Codex*, on constate qu'ils prescrivent tous que l'essai sulfurique soit fait à la température du bain-marie bouillant pendant 10 minutes. Un seul fait exception, c'est le *Codex* français qui fait opérer à froid, mais avec un acide plus concentré, à 98 % SO^4H^2 .

Le *Formulaire* des Hôpitaux militaires se rallie aux *Codex* étrangers.

Nous sommes d'avis d'adopter cette méthode en utilisant l'acide officinal à 98 % SO^4H^2 .

Signalons que l'agitation étant importante, il y aurait lieu de la renouveler toutes les deux minutes. Le *Formulaire* des Hôpitaux militaires dit : « Agitation toutes les 30 secondes » ; c'est, à notre avis, exagéré, car le refroidissement est tel que le mélange huile-acide ne peut conserver la température du bain-marie bouillant.

Essai au permanganate. — Le *Codex* allemand prescrit une autre recherche des matières organiques : avec le permanganate. A notre avis il fait double emploi avec l'essai à l'acide sulfurique et il est moins probant.

Pourtant, la Pharmacopée suisse l'utilise seul.

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES. — Cette recherche se

fait, soit avec le brome, soit en examinant une goutte d'huile à la surface de l'eau distillée.

S'il y a des carbures éthyléniques, ils sont attaqués par l'acide sulfurique, d'où coloration.

A notre avis cet essai fait également double emploi.

ABSENCE DE COMPOSÉS SULFURÉS. — Cet essai est préconisé par le *Formulaire* des Hôpitaux militaires ; il existe également dans les Pharmacopées anglaise et américaine.

Nous avons pu constater que certaines huiles, dites officinales, présentaient une réaction positive au plombite de soude, suivant l'essai des Pharmacopées.

Le soufre provenait très probablement de l'attaque des chemises de plomb des appareils de raffinage ou bien encore de la réduction par un métal des produits sulfonés.

Comme il est souhaitable d'avoir des huiles officinales pures, nous sommes d'avis de faire systématiquement la recherche du soufre.

ESSAIS SPÉCIAUX A LA PHARMACOPÉE ALLEMANDE.
— Elle prévoit la recherche de l'acide sulfurique sur l'eau de lavage par précipitation avec le nitrate de baryum, et de l'acide chlorhydrique avec le nitrate d'argent.

Comme il ne doit pas y avoir d'acidité d'après le *Codex* français nous estimons ces essais superflus.

Cette Pharmacopée prévoit également une recherche de colorant (nitronaphtaline) qui sert, dans l'industrie des huiles minérales, à masquer le reflet. On extrait à l'alcool et on fait évaporer. Nous avons dit plus haut que ce cas n'était pas à envisager pour les huiles incolores.

Un autre essai par ébullition de l'huile avec une solution de soude caustique est prescrit pour la recherche des saponifiables et résines, après refroidissement et saturation, au moyen d'acide chlorhydrique. Ces produits réagissant sur l'acide sulfurique, il y a là encore double emploi avec l'essai à l'acide sulfurique.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'apporter quelques précisions et suggestions. Nous avons d'abord proposé une dénomination :

Huile minérale officinale

après avoir montré que les termes « huile de vaseline » et « huile de paraffine » sont équivoques.

Nous avons attiré l'attention sur :

1^o) l'inopportunité de fixer dorénavant l'origine d'un produit pétrolier ;

2^o) la rédaction insuffisante du *Codex*, qui ne semble pas avoir prévu l'usage interne, et avons donné les précautions à observer pour apprécier si les huiles officinales sont incolores, inodores et sans goût ;

3^o) l'importance de la viscosité, en ce qui concerne l'usage interne et avons proposé l'adoption de la mesure en viscosité absolue, seule rationnelle ;

4^o) le fait que les usages internes et externes pouvaient exiger deux catégories d'huiles différant par leur viscosité et nous avons discuté les limites possibles ;

5^o) l'utilité médicale d'une meilleure présentation

de l'huile par l'adoption de cette caractéristique :
limpidité à 0° ;

6°) l'inutilité d'autres constantes physiques, mais
par contre l'importance primordiale de posséder
des huiles officinales rigoureusement pures ;

7°) les meilleurs moyens pour apprécier cette
pureté (neutralité, essai à l'acide sulfurique, recher-
che qualitative du soufre).

Pour terminer, essayons, en nous inspirant du
point de vue médical et pharmaceutique, tout en
tenant compte des possibilités de fabrication et de
contrôle exact et facile, de préciser les indications
que nous souhaiterions voir au *Codex*.

HUILES MINÉRALES OFFICINALES

CARACTÈRES. — Les huiles minérales officinales sont constituées par un mélange d'hydrocarbures provenant du pétrole. Ce sont des liquides huileux, limpides, incolores, inodores, sans saveur et non fluorescents.

La densité peut être de 0,830 à 0,920.

On distingue :

les huiles visqueuses, dont la viscosité cinématique est au moins de 29,5 centistokes à 50° (4° Engler) ;

les huiles fluides, dont la viscosité cinématique est au plus de 29 centistokes à 50° (3,9 Engler).

Les deux catégories d'huiles doivent être limpides à 0° dans les conditions de l'épreuve indiquées aux essais.

Ces huiles sont insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans les hydrocarbures, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther éthylique, l'acétate d'amyle, l'alcool amylique. Elles sont très peu solubles dans l'alcool méthylique. Elles dissolvent le camphre, le menthol, le thymol, les huiles essentielles, etc...

ESSAIS. — Toutes ces huiles minérales doivent répondre aux essais suivants :

Limpidité à 0°. — Dans un tube de 30 millimètres de diamètre on place 50 cm³ d'huile environ. Le tube, dont le bouchon est soigneusement paraffiné, est abandonné pendant 12 heures dans de la glace pilée. On retire ensuite le tube, l'essuie rapidement et examine l'huile : elle ne doit présenter aucun trouble.

Chauffage à 100°. — L'huile chauffée une heure dans une capsule au bain-marie bouillant ne doit prendre ni odeur ni goût de pétrole.

Neutralité. — Essai au bleu de bromothymol. Dans une fiole on place 50 cm³ d'eau distillée et 50 cm³ d'huile ; on porte à l'ébullition en agitant, on laisse refroidir ; on sépare au moyen d'un décanteur et on recueille l'eau dans une éprouvette de 50 cm³. A côté on place une éprouvette identique contenant une quantité d'eau distillée égale à celle recueillie dans l'essai. On verse dans chacune le même nombre de gouttes de la solution de bleu de bromothymol et on agite : si l'huile était neutre, les deux teintes sont identiques.

Essai à l'acide sulfurique. — Dans deux tubes à essais de 20 cc. de long et 2cm. de diamètre, à bouchon émeri, portant deux traits de repère à 2 et 4 cc., on verse 2 cm³. d'acide sulfurique officinal vérifié exempt de produits nitreux puis, dans l'un, 2 cm³. d'huile à examiner et, dans l'autre, 2 cm³. d'huile type officielle. On agite énergiquement les deux

tubes pendant 5 secondes, puis on les place dans un bain-marie bouillant. Une agitation vigoureuse durant 5 secondes est faite toutes les deux minutes.

Après 10 minutes on compare la teinte des acides dans les deux tubes. L'acide ayant réagi sur l'huile essayée doit avoir une coloration au plus égale à celle de l'acide ayant réagi sur l'huile type officielle.

Recherche des produits sulfurés. — Préparez une solution de soude caustique au 1/5 saturée de litharge. Deux gouttes de cette solution limpide sont mélangées avec 4 cm³. d'huile et 2 cm³. d'alcool absolu. Chauffez vers 70° pendant 10 minutes et laissez refroidir : il ne doit pas se former de coloration à la surface de séparation.

VU :

Le Doyen,

PAUL GUÉRIN.

VU :

Le Président de la Thèse

TASSILLY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GÉNÉRAUX

- A. ANDANT. — *Chimie et Industrie*, nov. 1933, 30, n° 5, p. 1.011-1.019.
- BARBEY. — *Revue de Mécanique*, 1898, 2, p. 284.
- Ed. CHAUVENET. — *Leçons élémentaires de Chimie physique*, Gauthier-Villars édit., Paris, 1925.
- DAVID T. DAY. — *Handbook of the Petroleum Industry*, John Wiley et Sons, édit., New-York, 1922.
- A. DOGNON. — *Précis de physico-chimie biologique et médicale*, Masson, édit., Paris, 1929.
- O. S. DOOLITTLE. — *J. of. am. Chem. Soc.*, 1893, 15, p. 173-177.
- M. DUBRISAY. — *Congrès des Sociétés savantes*, 1926.
- DUNSTAN et THOLE. — *The viscosity of liquids*, 1914.
- C. ENGLER. — *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1892, 5, p. 725-727.
- C. ENGLER et H. V. HÖFER. — *Das Erdöl*, S. Hirzel, édit., Leipzig, 1916.
- R. FUSSTEIG. — *Chimie et Industrie*, nov. 1933, 30, n° 5, p. 1.027-1.033.
- LEO GURWITSCH. — *Bases scientifiques du traitement des huiles minérales*. Traduction M. et F. Thiers sur la 2^e édition allemande, Ch. Béranger, édit., Paris, 1925.
- Dr D. HOLDE. — *Huiles et graisses minérales, végétales et animales, leurs dérivés, leurs succédanés*. Traduction Jouve sur la 6^e édition allemande, Ch. Béranger, édit., Paris, 1929.
- P. JOB. — *Les méthodes physiques appliquées à la Chimie*, G. Doin, édit., Paris, 1925.
- LECOMTE DU NOUÏ. — *Equilibres superficiels des substance colloïdales*, Masson, édit., Paris, 1929.

- Mc. LEWIS. — *Traité de Chimie physique*, traduction Vigneron, Masson, édit., Paris, 1920.
- MICHAELIS. — *Techniques de physico-chimie*, Masson, édit., Paris, 1926.
- SIR BOVESTON REDWOOD. — *J. of Soc. Chem. Ind.*, 1886, 5, p. 121-133. *Pétroleum and its products*, Ch. Griffon et Co, édit., Londres, 1906.
- A. STROHL. — *Leçons de physico-chimie*, Masson, édit., Paris, 1930.
- E. TASSILLY et A. CHAMBERLAND. — Sur un capillarimètre, *C. R. Ac. Sc.*, Paris, 1903, 137, p. 645.
- FRED VLÈS. — *Cours sur la physico-chimie du pétrole*, Vigot fr., édit., Paris, 1926 ; *Précis de Chimie physique*, Vigot fr., édit., Paris, 1929.
- P. WOOG. — *Contribution à l'étude du graissage. Onctuosité et influence moléculaire*, Delagrave, édit., Paris, 1926.

ESSAIS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

- R. BAUMELON. — *Les constantes physiques des sirops pharmaceutiques*, Thèse Doct. Pharm. (n° 204), Montpellier, 1931.
- HANS BOHN. — *Biochem. Zeitschr.*, 1926, 179, p. 220-226.
- P. BRUÈRE. — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1907 (8^e série), 5, 569-576 ; *Ass. pour l'Av. des Sc.*, Congrès de la Rochelle, 1928.
- P. CORDIER. — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1927 (8^e série), 5, p. 389-390.
- F. G. DONNAN. — *Zetschr. f. physikal. Chem.*, 1899, 31, p. 42-49.
- P. FRANCIS. — *Viscosity as a measure of hydration capacity of wheat flour and its relations to baking strength*, Thesis Doct. Philosophy, Univ. Minnesota 1922.
- L. LAPORTE. — *Etude de l'hydratation de la glycérine par la détermination de sa viscosité*, Thèse Doct. Pharm., Paris, 1931-1932.
- GURNEY LAWRENCE. — *The viscosity of water at very low rates of shear*, Thesis Doct. Philosophy, Univ. Chicago.
- P. LEROUX. — *Détermination du coefficient de viscosité de l'eau en valeur absolue*, Thèse Doct. Sciences, Paris 1925.
- R. MARCILLE. — *Ann. des Falsif. et des Frauds*, 1928, 21, p. 189-197.

- J. MERVEAU. — *Recherches sur la viscosité et en particulier sur la viscosité des gommes*, Thèse Doct. Pharm., Paris, 1910.
- F. RICHARD. — *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1923 (7^e série), 28, p. 209.
- E. TASSILLY. — *Rapport sur les méthodes d'essai des pétroles bruts et raffinés*, Congrès de Bucarest, 1907.

APPLICATIONS

- DR CHAUVOIS. — *La constipation, danger social*, Maloine, édit., Paris 1930.
- M. CHIRAY & BAUMANN. — *La Presse Médicale*, 3 juin 1933, n° 44, p. 890.
- M. CHIRAY & R. STIEFFEL. — *Les constipations. Diagnostic et traitement d'après les conceptions actuelles*, Masson, édit. Paris, 1933.
- ED. CROUZEL. — *Rép. de Pharm.*, Paris, 1901, (3^e série), 13, p. 251.
- WALTER DULIÈRE. — *Journ. Pharm.*, Anvers, 1907, 2, p. 603.
- G. DURAND. — *Arch. des maladies de l'app. dig.*,^s déc. 1929, 9, n° 10.
- FAURÉ-FRÉMIET & PFULB. — *Bull. Acad. Méd.*, 29 déc. 1917 (3^e série), 78, p. 809-811 ; *C. R. Soc. Biol.*, 16 déc. 1918, 81, p. 1221.
- M. HÖHNEL. — *Pharm. Post.*, Wien, 1901, 34, p. 281-283.
- O. JACOB. — *C. R. Soc. Biol.*, 21 avril 1917, 80, p. 371.
- M^{me} S. LALLEMAND. — *Bull. Sc. pharm.*, 1932, p. 663-668.
- PIO LAMI. — *Boll. Chim. farm.*, Milan, 1917, 56, p. 65-69.
- A. MANQUAT. — *Bull. Ac. Méd.*, 27 janvier 1914 (3^e série), 71, p. 132-152.
- CH. RICHEL FILS & R. COUDER. — *La Presse médicale*, 11 juin 1932, n° 47, p. 925.
- SCHREIBER. — *Société de Pédiatrie*, 9 juin 1914.
- SORREL. — *La stase intestinale chronique*, Thèse Doct. Méd. (n° 178), Paris, 1913-1914.
- A. VICARIO. — *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1914 (7^e série), 9, p. 149-154 et p. 458-459.
- VICTOR-PAUCHET & H. GAEHLINGER. — *La constipation. Comment l'éviter. Comment la guérir*, G. Doin, édit., Paris ; 1933.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie R. Bussière. — 4-4-1934.
